

25X1

Next 4 Page(s) In Document Exempt

25X1



**ДОКЛАДЫ
НА XIII МЕЖДУНАРОДНОМ КОНГРЕССЕ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ
ХИМИИ**

**М. М. ДУБНИН, Я. П. ГЕРАСИМОВ, Г. С. ЖДАНОВ,
З. В. ЗВОНКОВА, К. Т. ПОРОШИН, В. В. КОРЧАК,
Е. Д. КАВЕРЗНЕВА**

**COMMUNICATIONS
AU XIII CONGRÈS INTERNATIONAL
DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE**

**M. M. DOUBININE, Y. I. GUÉRASSIMOV, G. S. JDANOV,
Z. V. ZVONKOVA, K. T. POROSHINE, V. V. KORCHAK,
E. D. KAVERZNIÉVA**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва—1953**

Звон 2

COMMUNICATIONS
AU XIII CONGRÈS
INTERNATIONAL
DE CHIMIE PURE
ET APPLIQUÉE

par

M. M. DOUBININE, Y. I. GUÉRASSIMOV,
G. S. JDANOV, Z. V. ZVONKOVA, K. T. POROCHINE,
V. V. KORCHAK, E. D. KAVERZNIÉVA

Stockholm, 1953

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'U.R.S.S.
Moscou 1953

ДОКЛАДЫ
НА XIII МЕЖДУНАРОДНОМ
КОНГРЕССЕ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ
ХИМИИ

М. М. ДУБИНИН, Я. И. ГЕРАСИМОВ,
Г. С. ЖДАНОВ, Э. В. ЗВОНКОВА, К. Т. ПОРОШИН,
В. В. КОРШАК, Е. Д. КАВЕРЗНЕВА

Стокгольм, 1953

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва — 1953

2-я ТИПОГРАФИЯ
Издательство Академии Наук СССР
Москва, Шубинский пер., д. 10

КОНТРОЛЕР № 10

При обнаружении недостатков
в книге просим вернуть книгу
вместе с этим ярлыком для обмена

М. М. ДУБИНИН

АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ
И СТРУКТУРА АДСОРБЕНТОВ

M. M. DOUBININE

L'ADSORPTION DES GAZ
ET DES VAPEURS ET SES RAPPORTS
AVEC LA STRUCTURE DES ADSORBANTS

АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ И СТРУКТУРА АДСОРБЕНТОВ

Область адсорбционных явлений уже с давних пор привлекает внимание исследователей. Изучение адсорбции освещает одну из фундаментальных проблем молекулярной физики — проблему межмолекулярных взаимодействий. Исследования адсорбции позволяют сделать выводы о структуре молекул и части их размеров и расположения функциональных групп, о состоянии вещества на поверхности раздела фаз и т. п. Адсорбционные методы служат для изучения свойств поверхности твердых тел, определения величины поверхности высокодиспергированных или пористых тел и, наконец, для количественной характеристики самой пористости. Здесь нет необходимости даже упоминать о все возрастающем практическом применении сорбционных процессов.

В развитии учения об адсорбции нашим ученым принадлежит весьма существенная роль. Русский академик Томий Ловиц еще в XVIII в. впервые наблюдал адсорбцию углем окрашивающих примесей из растворов. Первые точные измерения адсорбции и энергии адсорбции газов на угле произведены А. А. Титовым в 1910 г. Пионером в области адсорбционного разделения смесей веществ был русский ученый М. С. Цвет, положивший начало хроматографическому анализу, который в настоящее время получил самое разнообразное применение в науке и технике. Общеизвестны обширные экспериментальные и теоретические исследования адсорбции школ Н. Д. Зелинского, Н. А. Шидова, Е. В. Алексеевского, Б. В. Павлова и др.

точной методики высокой чувствительности. Обычный вакуумный метод сорбционных весов дает достаточно надежные результаты при удельной поверхности адсорбента не ниже $100 \text{ м}^2/\text{г}$; он применим для термически обработанных сажа с поверхностью, приближающейся по природе к поверхности активных углей. Ранее разработанный в лаборатории метод независимого взвешивания адсорбируемого вещества был применен

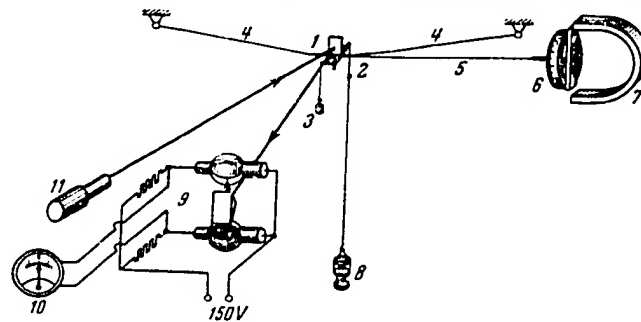


Рис. 1. Схема сорбционных микровесов

для исследования адсорбции паров на кристаллических адсорбентах с удельной поверхностью $\sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$.

А. И. Сараховым разработаны новые сорбционные микровесы со всей вспомогательной аппаратурой, пригодные для точного измерения изотерм адсорбции паров на непористых адсорбентах с удельной поверхностью $\sim 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ и даже меньшей. Чувствительность микровесов составляет $1 \cdot 10^{-7} \text{ г}$ при нагрузке 1 г .

Схема микровесов изображена на рис. 1. Коромысло весов представляет собой легкую ферму, сделанную целиком из кварца, несущую в верхней части зеркало 1. К концам горизонтальной перекладины коромысла припаяны две кварцевые нити 4 толщиной 30 мк и длиной 100 и 150 мм , жестко прикрепленные к латунному каркасу весов. К одному из концов горизонтальной перекладины припаяна третья кварцевая нить 5

АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ И СТРУКТУРА АДСОРБЕНТОВ

Область адсорбционных явлений уже с давних пор привлекает внимание исследователей. Изучение адсорбции исследует одну из фундаментальных проблем молекулярной физики — проблему межмолекулярных взаимодействий. Исследования адсорбции позволяют сделать выводы о структуре молекул в части их размеров и расположения функциональных групп, о состоянии вещества на поверхности раздела фаз и т. п. Адсорбционные методы служат для изучения свойств поверхности твердых тел, определения величины поверхности высокодиспергированных или пористых тел и, наконец, для количественной характеристики самой пористости. Здесь нет необходимости даже упоминать о все возрастающем практическом применении сорбционных процессов.

В развитии учения об адсорбции нашим ученым принадлежит весьма существенная роль. Русский академик Тоний Ловиц еще в XVIII в. впервые наблюдал адсорбцию углем окрашивающих примесей из растворов. Первые точные измерения адсорбции и энергии адсорбции газов на угле произведены А. А. Титовым в 1910 г. Пионером в области адсорбционного разделения смесей веществ был русский ученый М. С. Цвет, положивший начало хроматографическому анализу, который в настоящее время получил самое разнообразное применение в науке и технике. Общеизвестны обширные экспериментальные и теоретические исследования адсорбции школ Н. Д. Зелинского, Н. А. Шилова, Е. В. Алексеевского, Б. В. Ильина и др.

В настоящее время мне не приходится излагать, хотя бы в основных чертах, сложившееся состояние проблемы адсорбции, обязанное работам многих школ и исследователей. В мою задачу входит рассмотрение ряда сторон этой важной проблемы, основанных на результатах только наших исследований и связанных с изучением физической адсорбции газов, паров и отчасти растворенных веществ.

Физическая адсорбция обязана проявлению молекулярных сил притяжения между адсорбируемыми молекулами и поверхностью адсорбента. В общем случае это взаимодействие имеет три составляющие: ориентационную, индукционную и дисперсионную. Первая зависит от величины постоянного дипольного момента адсорбируемых молекул, вторая — от величины индуцированного момента, т. е. от поляризуемости молекулы, и третья представляет собой специфический квантово-механический эффект, также связанный с поляризуемостью молекул.

Относительная роль этих составляющих определяется природой поверхности адсорбента и свойствами адсорбируемых молекул. Если адсорбент имеет полную кристаллическую решетку, то в случае полярных молекул газов или паров первые две электростатические составляющие могут играть существенную и нередко преобладающую роль. Для случая неполярного адсорбента значение электростатических составляющих весьма мало, и адсорбция является результатом проявления только дисперсионных сил.

В общем и практически наиболее важном случае пористых адсорбентов величина и энергия адсорбции для единицы массы адсорбента зависят от: 1) природы поверхности адсорбента; 2) природы адсорбируемого вещества; 3) величины удельной поверхности; 4) пористой структуры адсорбента.

Для первых фактора в наиболее совершенной форме могут быть изучены на непористых кристаллических веществах, из которых состоят важнейшие технические адсорбенты, т. е. на кварце, графите, термически обработанной саже и т. п. В этих случаях определение удельной поверхности наиболее надежно и может быть выполнено различными независимыми методами.

Вследствие малой удельной поверхности непористых адсорбентов весь успех исследования определяется разработкой

точной методики высокой чувствительности. Обычный вакуумный метод сорбционных весов дает достаточно надежные результаты при удельной поверхности адсорбента не ниже $100 \text{ м}^2/\text{г}$; он применим для термически обработанных сажей с поверхностью, приближающейся по природе к поверхности активных углей. Ранее разработанный в лаборатории метод независимого взвешивания адсорбируемого вещества был применен

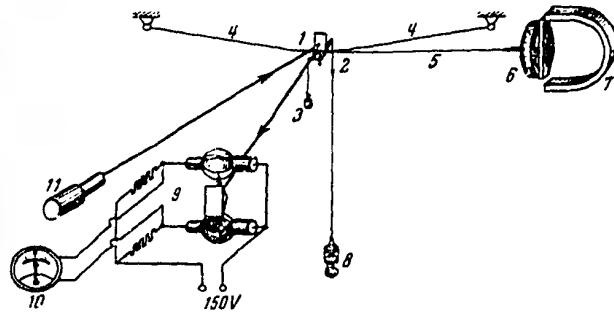


Рис. 1. Схема сорбционных микровесов

для исследования адсорбции паров на кристаллических адсорбентах с удельной поверхностью $\sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$.

А. П. Сараховым разработаны новые сорбционные микровесы со всей вспомогательной аппаратурой, пригодные для точного измерения изотерм адсорбции паров на пористых адсорбентах с удельной поверхностью $\sim 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ и даже меньшей. Чувствительность микровесов составляет $1 \cdot 10^{-7} \text{ г}$ при нагрузке 1 г .

Схема микровесов изображена на рис. 1. Коромысло весов представляет собой легкую ферму, сделанную целиком из кварца, несущую в верхней части зеркало 1. К концам горизонтальной переключки коромысла припаяны две кварцевые нити 4 толщиной 30μ и длиной 100 и 150 мм, жестко прикрепленные к латунному каркасу весов. К одному из концов горизонтальной переключки припаяна третья кварцевая нить 5.

толщиной 18 μ и длиной 200 мм, которая своим свободным концом прикреплена к оси отсчетного лимба 6. Из концов коромысла вытиснуты тонкие 10 μ кварцевые нити-подвесы, несущие чашечку с адсорбентом 8 и противовес 3. Веса смонтированы на латунном каркасе и помещены внутри стеклянной вакуумной адсорбционной установки.

Возвращение коромысла весов в нулевое положение осуществляется закручиванием нити 5 внешним магнитом 7. Таким образом, изменение веса адсорбента измеряется углом поворота лимба с точностью до $0,25^\circ$. Эта величина и соответствует при весу $1 \cdot 10^{-7}$ г. Для точного контроля нулевого положения весов служит дифференциальная фотоэлектрическая схема 9, которая позволяет возвращать коромысло весов в нулевое положение с точностью до $2 \cdot 10^{-6}$ радиана.

Для создания определенной упругости пара изучаемого вещества над адсорбентом был разработан и построен точный криостат, при помощи которого сосуд с жидкостью исследуемого вещества термостатировался с точностью до $\pm 0,005^\circ$ во всем интервале температур от комнатной до -150° .

При помощи микровесов были детально исследованы изотермы адсорбции паров бензола при трех различных температурах на образце кристаллического непористого кварца с удельной поверхностью $\sim 0,6$ м²/г. Такие измерения весьма существенны, потому что кварц является крайним членом ряда адсорбентов, обладающих одинаковой природой поверхности, но различной структурой. Этот ряд начинается от чрезвычайно тонкопористых силикагелей, включает далее все более и более крупнопористые образцы и завершается непористым кварцем.

На рис. 2 изображены изотермы адсорбции паров бензола при 20° для мелкопористого силикагеля А и кварца. Измерения для силикагеля выполнены при помощи обычного вакуумного метода сорбционных весов для интервала величин адсорбции от 20 до 2300 μ М/г, соответствующих всему интервалу относительных давлений до $P/P_s = 1$. В случае кварца предельная величина адсорбции близка к 13 μ М/г и первая точка изотермы, когда адсорбция составляла 0,02 μ М/г, измерена с точностью $\sim 0,001$ μ М/г.

Изотерма адсорбции для кварца наглядно иллюстрирует

переход мономолекулярной адсорбции в полимолекулярную на открытой поверхности. Пределной адсорбции отвечает около пяти мономолекулярных слоев. Результаты этих опытов позволили изучить состояние вещества в адсорбционной фазе.

Непористые адсорбенты представляют почти исключительно теоретический интерес. Приемлемые для практики достаточно большие величины адсорбции, при необходимых размерах зерен адсорбентов в пределах от 1 до 5 мм, могут быть получены только при значительном развитии удельной поверхности. Единственно возможный путь заключается в применении пористых адсорбентов с удельной поверхностью порядка сотен квадратных метров на грамм.

Развитые нами представления о разновидности пор адсорбентов, методах определения их объема и распределения по эффективным радиусам подвергались в последнее время существенной разработке. Этому способствовало, в частности, дружеское координирование усилий с ленинградцами Т. Г. Пляченовым и В. А. Александровым, применившими метод вдавливания ртути в поры адсорбентов для исследования их структуры.

В общем случае наиболее распространенных адсорбентов, какими являются активные угли, мы встречаемся с тремя разновидностями или типами пор. Наиболее крупные из них — так называемые макропоры, в ряде случаев доступные для исследования при помощи оптического микроскопа. В качестве примера на микрофотографии (рис. 3) (см. вклейку) изображены макропоры древесного угля.

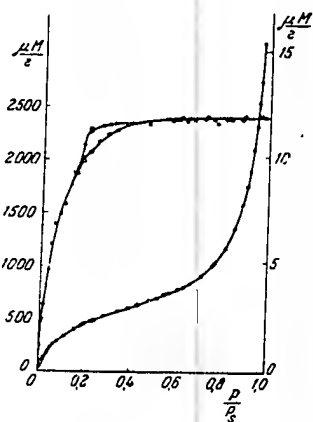


Рис. 2. Изотермы сорбции паров бензола при 25° для силикагеля А (левая кривая) и кварца (правая кривая)

Для детального изучения распределения объема макропор по радиусам наиболее пригоден метод дифференциальной ртути, основанный на измерении объема втекающей в поры ртути, заполняющей их при различных гидростатических давлениях. Каждому давлению отвечает определенный эффективный радиус наименьших по размерам пор из числа заполненных ртутью. По результатам таких измерений можно построить дифференциальную кривую распределения объема пор. Обычно она характеризуется максимумом, указывающим на размеры наиболее преобладающих пор в углях. Соответствующие максимумы кривых радиусы макропор для различных активных углей заключаются в пределах от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ см. Радиусы наиболее крупных макропор в активных углях достигают тысячных долей сантиметра. Такие крупные поры и были изображены на продемонстрированной микрофотографии рис. 3.

Макропоры активного угля не имеют значения для собственно сорбции и делают только легкодоступными для адсорбируемых молекул внутренние части зерен угля. Удельная поверхность макропор не превышает $2 \text{ м}^2/\text{г}$, и поэтому адсорбирующиеся количества вещества на их стенках ничтожно малы. Таким образом, макропоры угля играют роль крупных транспортных артерий для молекул адсорбируемых веществ.

Более мелкой разновидностью пор активного угля являются так называемые переходные поры, объемно заполняющиеся при сорбции паров органических веществ в результате процесса капиллярной конденсации. Характерным для капиллярной конденсации является несоответствие сорбционных и десорбционных ветвей изотерм, образующих гистерезисную петлю, ясно видную на примере изотермы сорбции паров метилового спирта активным углем на рис. 4. Сорбированное количество пара в виде жидкости от равновесного давления, соответствующего точке начала гистерезиса O , до предельной величины сорбции при относительном давлении $P/P_s = 1$ и выражает объем переходных пор.

По теории капиллярной конденсации каждому равновесному давлению пара отвечает определенный радиус кривизны мениска, равный радиусу свободного пространства между адсорбционными пленками и наиболее мелким из числа заполнен-

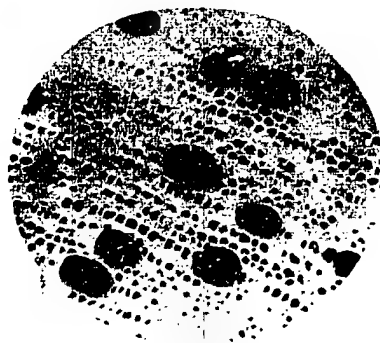


Рис. 3. Микрофотография древесного
активного угля

ных переходных пор. После введения поправки на толщину адсорбционной пленки получаем эффективный радиус капилляра мелких заполненных переходных пор. Такие измерения позволяют вычислить дифференциальную кривую распределения объема переходных пор по эффективным радиусам.

Переходная пористость активных углей в большинстве случаев доступна для исследования и другими независимыми

методами. Прежде всего следует назвать метод вдавливания ртути, позволяющий аналогичным образом описать структуру части относительно более крупных переходных пор. Далее переходные поры доступны для электронно-микроскопического исследования. Существенные успехи в этой области получены в нашей лаборатории Л. В. Радункивичем и В. М. Лукьяновичем, разработавшими методы приготовления препаратов адсорбентов для наблюдений и способы статистической обработки микрофотографий для построения

дифференциальных кривых распределения пор по размерам. В качестве примера на рис. 5 (см. вклейку) изображена электронная микрофотография активного угля из сахара с развитой переходной пористостью. На рис. 6 приведены дифференциальные кривые распределения объемов пор этого угля по данным электронно-микроскопических и сорбционных измерений с парами бензола. В последнем случае вычисления производились по теории капиллярной конденсации. Можно сделать вывод об удовлетворительном совпадении обеих кривых в интервале эффективных радиусов 100—250 Å, соответствующим части объема переходных пор. Несколько далее и останавливаясь на сопоставлении кривых распределения, рассчитанных по опытам вдавливания ртути и из сорбционных измерений.

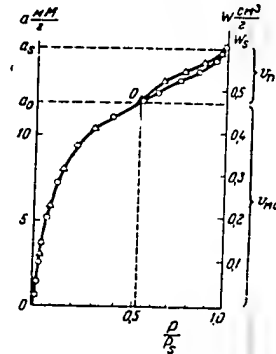


Рис. 4. Изотерма сорбции и десорбции паров метилового спирта при 20° для активного угля.

Соответствующие максимумам кривых распределения эффективных радиусов переходных пор различных активных углей заключаются в пределах от $7 \cdot 10^{-7}$ до $1,7 \cdot 10^{-6}$ см. Так как объемы переходных пор в углях изменяются в широких пределах от нескольких сотых до порядка десятых долей $\text{см}^3/\text{г}$, от их удельная поверхность может составлять от единиц до $100 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для процесса адсорбции имеет значение только величина удельной поверхности пор, которая для переходных пор в большинстве случаев невелика по сравнению с удельной поверхностью микропор угля, имеющей основное значение для адсорбции. Но в завершающем этапе сорбции органических паров в области высоких равновесных относительных давлений объем переходных пор в результате процесса капиллярной конденсации заполняется окисленным паром. В случае образцов активных углей с достаточно развитой переходной пористостью это сорбированное количество относительно велико и может даже превышать предельные величины собственно адсорбции.

Наиболее мелкой разновидностью пор активного угля являются микропоры, не доступные для непосредственного наблюдения даже при помощи электронного микроскопа. Исследования адсорбции растворенных веществ с различными размерами молекул, т. е. применение развитого нами метода «молекулярных щупов», позволяет сделать вывод о том, что размеры микропор по порядку величин приближаются к размерам молекул. Естественно, что столь тонкие поры или свободные объемы в кристаллической структуре, образованной не вполне упорядоченным пространственным расположением шестичленных элементарных графитовых колец в схеме турбоэстратной структуры углерода, приводит к весьма значительной удельной поверхности микропор, которая для активных углей может заключаться в пределах от 350 до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

При адсорбции паров на поверхности микропор в результате сжатия происходит превращение адсорбированного пара в жидкость. Увеличение толщины адсорбционного слоя быстро идет к заполнению всего объема микропор окисленным паром, причем характерным для адсорбционного процесса является обратимость адсорбционного равновесия, т. е. совпадение адсорбционных и десорбционных ветвей изотерм.



Рис. 5. Электронная микрофотография активного угля из сахара с развитой переходной пористостью ($\times 28000$)

представленные с размерами микропор. Соответствующие максимумам кривых распределения эффективные радиусы микропор

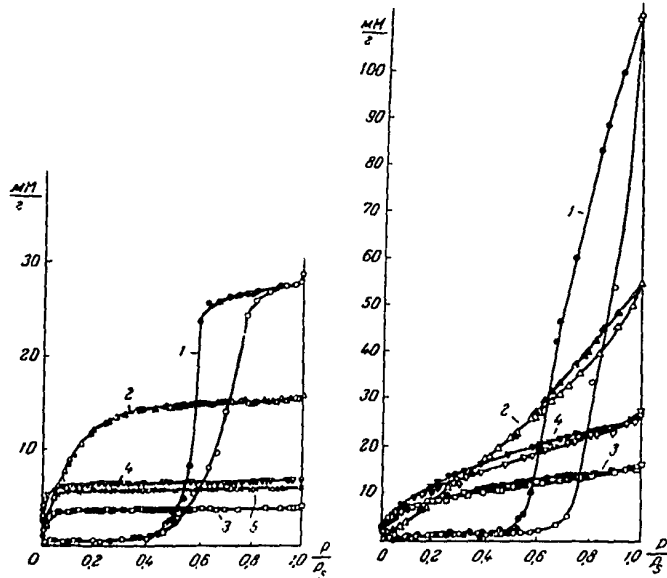


Рис. 7. Изотермы сорбции паров при 20° для микропористого (левая часть рисунка) и мезопористого (правая часть рисунка) активных углей из сахара

Сплошные черные значки — десорбционные точки; 1 — изотерма паров воды; 2 — метилового спирта; 3 — n-гептана; 4 — бензола и 5 — n-бутанового спирта

для различных активных углей заключаются в пределах от $8 \cdot 10^{-8}$ до $2,0 \cdot 10^{-7}$ см.

В качестве характерного примера на рис. 7 изображены измерения нами совместно с О. М. Дзигит изотермы сорбции и десорбции различных паров: бензола, гептана, метилового

Микропоры угля также заполняются чистым растворенным веществом и воде. Водности при предельной адсорбции из водных растворов ограниченно растворимых одноосновных кислот или спиртов жирного ряда. Хорошее совпадение объемов пор, заполненных окисленным паром для точки начала гистерезиса и кислотами или спиртами для предельной адсорбции из растворов, служило основой для развитого А. В. Киселевым метода определения объемов микропор активных углей.

Таким образом, сорбция органических паров органических веществ активными углями складывается из процесса адсорбции, ведущего к заполнению объема микропор при обычно несущественной величине полимолекулярной адсорбции на поверхности переходных пор, и процесса капиллярной конденсации, в результате которого заполняются

переходные поры. Единственным исключением являются водяные пары. Размеры молекул воды значительно меньше молекул органических веществ. С другой стороны, процесс адсорбции вызывается лишь относительно слабыми дисперсионными силами при наличии более сильного взаимодействия дипольных молекул воды друг с другом. Все это приводит к опорожнению объема микропор в основном в результате капиллярной конденсации водяных паров. Более крупные, переходные поры в сорбционном процессе, как правило, не заполняются объемом.

В результате появляется приближенная возможность вычисления распределения объема микропор по радиусам, исходя из десорбционной ветви изотермы для водяных паров. Подобные кривые распределения для активных углей, характеризующиеся максимумом, позволяют составить приближенное

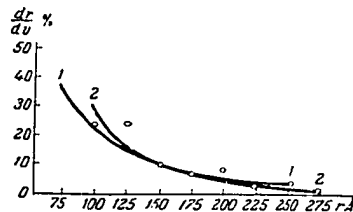


Рис. 6. Дифференциальные кривые распределения объемов переходных пор по радиусам для активного угля из сахара по электронно-микроскопическим (кривая 2) и сорбционным (кривая 1) данным. Нанесенные на график экспериментальные точки относятся только к кривой 2.

Микропоры угля также заполняются чистым растворенным веществом в виде жидкости при предельной адсорбции из водных растворов ограниченно растворимых одноосновных кислот или спиртов жирного ряда. Хорошее совпадение объемов пор, заполненных охлажденным паром для точки начала гистерезиса и кислотами или спиртами — для предельной адсорбции из растворов, служило основой для развитого А. В. Киселевым метода определения объемов микропор активных углей.

Таким образом, сорбция органических паров органических веществ активными углями складывается из процесса адсорбции, ведущего к заполнению объема микропор при обычно несущественной величине полимолекулярной адсорбции на поверхности переходных пор, и процесса капиллярной конденсации, в результате которого заполняются

переходные поры. Единственным исключением являются водные пары. Размеры молекул воды значительно меньше молекул органических веществ. С другой стороны, процесс адсорбции вызывается лишь относительно слабыми дисперсионными силами при наличии более сильного взаимодействия молекул воды друг с другом. Все это приводит к опорожнению объема микропор в основном в результате капиллярной конденсации водных паров. Более крупные, переходные поры в сорбционном процессе, как правило, не заполняются объемом.

В результате появляется приближенная возможность вычисления распределения объема микропор по радиусам, исходя из десорбционной ветви изотермы для водных паров. Подобные кривые распределения для активных углей, характеризующиеся максимумом, позволяют составить приближенное

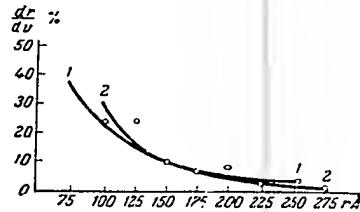


Рис. 6. Дифференциальные кривые распределения объемов переходных пор по радиусам для активного угля из сахара по электронно-микроскопическим (кривая 2) и сорбционным (кривая 1) данным. Нанесенные на график экспериментальные точки относятся только к кривой 2

представление о размерах микропор. Сопоставляя значения $\frac{NM}{S}$ максимумов кривых распределения эффективных радиусов микропор

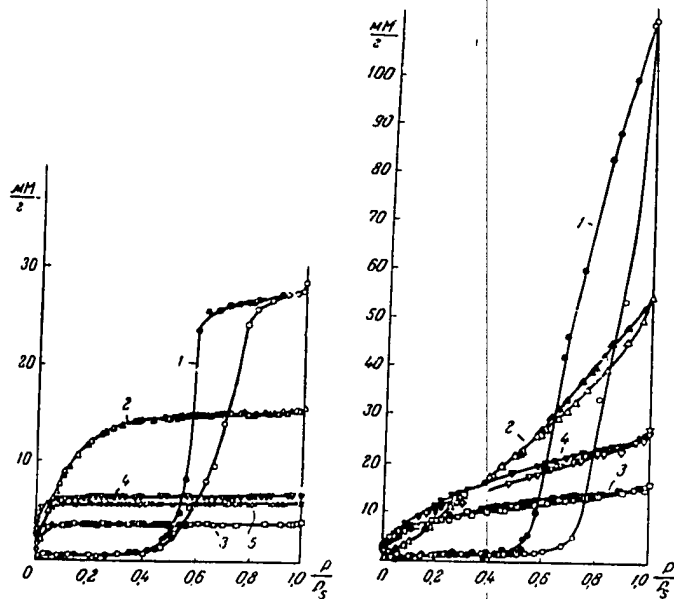


Рис. 7. Изотермы сорбции паров при 20° для микропористого (левая часть рисунка) и макропористого (правая часть рисунка) активных углей на сахара

Сплошные черные значки — десорбционные точки: 1 — изотерма паров воды; 2 — метилового спирта; 3 — n-пентана; 4 — бензола и 5 — n-бутилового спирта

для различных активных углей заключаются в пределах от $8 \cdot 10^{-8}$ до $2,0 \cdot 10^{-7}$ см.

В качестве характерного примера на рис. 7 изображены измерения нами совместно с О. М. Дзигат изотермы сорбции и десорбции различных паров: бензола, пентана, метилового

и провального синтеза и воды на мелкопористом активном угле из сахара с ничтожным объемом переходных пор и на крупнопористом сахарном угле с развитым объемом переходных пор. В первом случае для органических паров изотермы адсорбции и десорбции полностью обратимы. Процесс адсорбции связан с заполнением объема микропор паром, и предельные сорбционные объемы оказываются практически одинаковыми. Во втором случае обратимы только участки

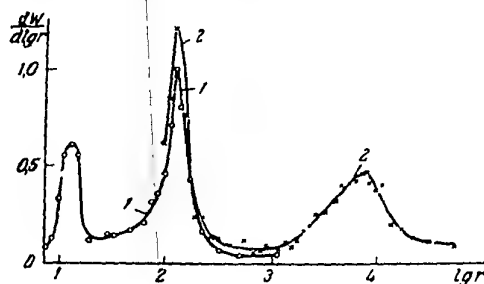


Рис. 8. Дифференциальная кривая распределения объемов микро-, переходных и макропор по размерам для активного угля

изотерм для адсорбционной области. Канализирующая конденсация имеет существенную долю в предельной величине сорбции. Десорбционные ветви кривых 1 выражают канализирующую конденсацию водяных паров, которая происходит и в микропорах наиболее мелкопористого образца угля.

Все изложенные методы позволяют составить достаточно четкое представление о пористой структуре активного угля. В общем случае в угле представлены объемы пор всех разновидностей. Наиболее ярким примером может служить дифференциальная кривая пористости для образца угля, полученного С. Г. Ченурным в лабораторных условиях, в котором в достаточной мере развиты объемы пор всех разновидностей. Эта кривая распределения изображена на рис. 8.

Левая часть кривой 2 (с максимумом) отвечает микропорам угля, обладающим объемом $\sim 0,2 \text{ см}^3/\text{г}$; она вычислена по десорбционной ветви капиллярной конденсации водяных паров. Вторая часть кривой, также характеризующаяся максимумом, принадлежит переходным порам; их объем составляет $\sim 0,4 \text{ см}^3/\text{г}$. Кривая вычислена по десорбционной ветви капиллярной конденсации паров бензола в переходных порах по измерениям Е. Д. Заверинной. Кривая 2 соответствует опытным данным по вдавливанию ртути Т. Г. Плачюнова и В. А. Александрова. Следует отметить хорошее совпадение кривых распределения переходных пор, полученных различными методами. Наконец, правая часть кривой 2, также с максимумом, относится к макропорам угля, общий объем которых близок к $0,4 \text{ см}^3/\text{г}$. Эта часть кривой вычислена по опытам вдавливания ртути.

Показанная на рис. 8 кривая распределения является ярким подтверждением развитых в лаборатории представлений о типах пор активных углей, методов определения объемов пор каждой разновидности и распределения по эффективным радиусам. Следует заметить, что термины микропоры и макропоры встречаются в американской литературе. Однако они имеют иное и часто произвольное содержание. Скорее, эти термины выражают качественные образцы, применяющиеся при описании структуры адсорбентов.

Таким образом, в общем случае активные угли обладают дисперсной структурой. Часто в случае мелкопористых углей, как, например, для только что показанного на рис. 7, объем переходных пор крайне мал ($< 0,05 \text{ см}^3/\text{г}$). Практически такие образцы являются бидисперсными системами и содержат две разновидности пор: микро- и макропоры. С другой стороны, при практически предельном активировании микропоры углей развиваются до размеров переходных пор одновременно с увеличением размеров и объема макропор. Мы вновь получаем бидисперсный уголь с достаточно развитыми объемами только переходных и макропор при пренебрежимо малом объеме микропор. Как показал А. В. Киселев, для таких адсорбентов наблюдается совпадение удельной поверхности скелета пор χ с удельной поверхностью адсорбционной пленки χ' для точки



Рис. 9. Электронно-микроскопическая фотография силикагеля со смешанной пористостью ($\times 50000$)

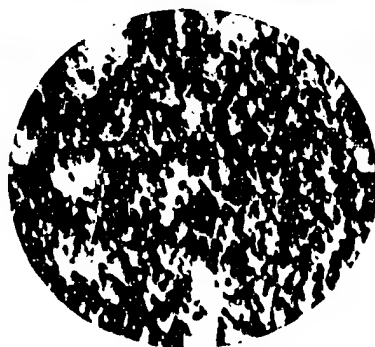


Рис. 10. Электронно-микроскопическая фотография силикагеля Е, частично выetched; поры - темные кружочки ($\times 75000$)

эффективных радиусов $\sim 100 \text{ \AA}$ или $1 \cdot 10^{-6} \text{ см}$, что находится в удовлетворительном соответствии с результатами вычислений по теории капиллярной конденсации.

Сорбционные измерения дают возможность более полного описания дифференциальных кривых распределения объемов пор по радиусам. На рис. 12 изображены структурные харак-

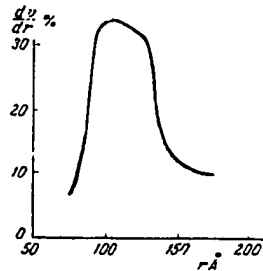


Рис. 11. Дифференциальная кривая распределения объемов пор по радиусам для силикагеля Е по электронно-микроскопическим данным

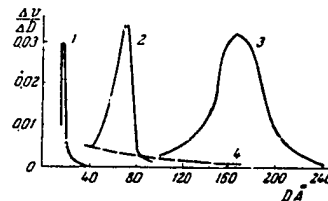


Рис. 12. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по эффективным радиусам для силикагелей: 1 — силикагеля А; 2 — силикагеля К; 3 — силикагеля Е; 4 — силикагеля В

теристики ряда силикагелей, с исследованиями которых мы встретимся в дальнейшем изложении. Кривые распределения вычислены по теории капиллярной конденсации по десорбционным ветвям изотерм сорбции паровобразных веществ. На оси абсцисс графика отложены эффективные диаметры пор в \AA .

Образцы силикагелей 1—3 принадлежат к типу однородно-пористых. Кривая 1 относится к наиболее мелкопористому силикагелю А; в нем в преобладающем количестве представлены поры с эффективным радиусом $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, относящиеся к классу микропор. Для силикагеля К (кривая 2) максимуму кривой распределения отвечают поры с эффективным радиусом $\sim 4 \cdot 10^{-7} \text{ см}$. Такие поры близки по размерам к разновидности переходных пор. И, наконец, для наиболее крупнопористого силикагеля Е (кривая 3) наиболее часто встречающиеся поры имеют эффективный радиус, близкий к $9 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, лежащий в области размеров собственно переходных пор. Прерывистая

начала гистерезиса. Естественно, что этот критерий исключает из учета поверхность микропор, если они представлены в угле, неликом заполняющихся в чисто адсорбционном процессе до начала капиллярной конденсации. Ранее демонстрировавшийся крупнопористый уголь (рис. 7) приближается к адсорбентам такого типа.

Структура силикагелей особенно детально изучалась в нашей лаборатории А. В. Киселевым. Ряд образцов был специально приготовлен для исследования Н. Е. Пеймарком. Измерения по методу вдавливания ртути выполнялись в содружестве с Н. М. Качакиным.

Особенностью силикагелей, связанной с условиями получения и формирования структуры, является практическое отсутствие пор с размерами, относящимися к разнородности макропор. Так, для наиболее крупнопористого из числа изученных силикагеля Е объем пор с радиусами, большими чем $1 \cdot 10^{-6}$ см, оцененный по вдавливаю ртути, составляет менее $0,05 \text{ см}^3/\text{г}$. Для более мелкопористых образцов этот объем значительно меньше.

Силикагели обладают либо однороднопористой структурой, принадлежа, таким образом, к адсорбентам монодисперсного типа, либо имеют смешанную пористость, размытую в большом интервале эффективных радиусов. Структура относительно крупнопористых силикагелей доступна для непосредственных наблюдений под электронным микроскопом и может быть исследована применением методов вдавливания ртути и капиллярной конденсации паров.

В качестве примера на рис. 9 (см. вставку) приведен полученный Г. В. Радужкевичем и В. М. Лукьяновичем электронномикроскопический снимок образца мелкодисперсного силикагеля со смешанной пористостью, позволяющий оценить размеры разрешимых пор. Фотография рис. 10 (см. вставку) дает представление о структуре крупноодно-однопористого силикагеля Е, где поры могут быть классифицированы по размерам, и в результате статистической обработки многих фотографий получены дифференциальная кривая распределения объемов пор по радиусам. Эта характеризующаяся максимумом кривая изображена на рис. 11. Максимум кривой лежит в области

эффективных радиусов $\sim 100 \text{ \AA}$ или $1 \cdot 10^{-6} \text{ см}$, что находится в удовлетворительном соответствии с результатами вычисления по теории капиллярной конденсации.

Сорбционные измерения дают возможность более полного описания дифференциальных кривых распределения объемов пор по радиусам. На рис. 12 изображены структурные харак-

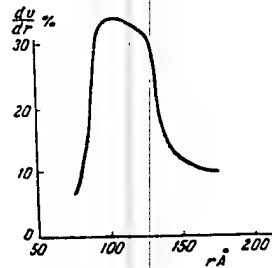


Рис. 11. Дифференциальная кривая распределения объема пор по радиусам для силикагеля Е по электронно-микроскопическим данным

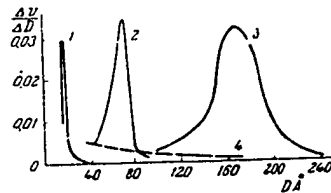


Рис. 12. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по эффективным радиусам для силикагелей: 1 — силикагель А; 2 — силикагель К; 3 — силикагель Е; 4 — силикагель В

теристики ряда силикагелей, с исследованиями которых мы встретимся в дальнейшем изложении. Кривые распределения вычислены по теории капиллярной конденсации по десорбционным изотерм сорбции паровобразных веществ. На оси абсцисс графика отложены эффективные диаметры пор в \AA .

Образцы силикагелей 1—3 принадлежат к типу однородно-пористых. Кривая 1 относится к наиболее мелкопористому силикагелю А; в нем в преобладающем количестве представлены поры с эффективным радиусом $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, относящиеся к классу микропор. Для силикагеля К (кривая 2) максимум кривой распределения отвечают поры с эффективным радиусом $\sim 4 \cdot 10^{-7} \text{ см}$. Такие поры близки по размерам к разновидности переходных пор. И, наконец, для наиболее крупнопористого силикагеля Е (кривая 3) наиболее часто встречающиеся поры имеют эффективный радиус, близкий к $9 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, действующий в области размеров собственно переходных пор. Прерывистая

кривая 4 дает представление о структуре силикагеля В со сложной пористостью.

Таким образом, в силикагелях могут быть представлены поры с размерами, относящимися к классам микро- и переходных пор. Образцов с ярко выраженной бидисперсной структурой мы не имели. Естественно, что в принципе не исключена возможность получения силикагелей с такой структурой. Такие образцы встречались среди пористых стекол, изученных С. П. Ждановым.

Как уже упоминалось выше, для пористых адсорбентов адсорбция зависит от природы поверхности адсорбента и адсорбируемых молекул, величины удельной поверхности и структуры адсорбента. Если определяющей составляющей взаимодействия адсорбируемых молекул с поверхностью являются дисперсионные силы, то в тонких порах адсорбента наблюдается эффект понижения адсорбционных потенциалов или потенциальной энергии адсорбции по причине наложения полей противоположных стенок пор. Этот эффект в наибольшей степени проявляется в случае активных углей, состоящих из аморфного вещества — углерода. Даже значительный постоянный дипольный момент адсорбируемых молекул может играть весьма малую роль в энергии взаимодействия молекул с поверхностью, практически целиком обязанную дисперсионным силам.

Для гетерополярного адсорбента, кристаллическая решетка которого состоит из ионов и адсорбируемых молекул с постоянными дипольными моментами, адсорбция в основном происходит в результате проявления электростатических составляющих молекулярных сил, т. е. ориентационной и индукционной составляющих. Индукционный эффект хотя и меньше, но соизмерим с ориентационным. В случае же адсорбции неполярных молекул, в особенности малых по размерам, например молекул азота, индукционная составляющая взаимодействия может существенно превышать дисперсионную составляющую. Это объяснено очень сильным электростатическим полем, создаваемым ионами, хотя и характеризующимся резким спаданием напряжения поля с увеличением расстояния от иона. Так, например, при адсорбции азота на сернистом барии и на кварце (силикагеле) в молекулах азота индуцируются

дипольные моменты, соответственно равные 0,8 и 0,9 дебая. Как известно, для молекул столь полярного вещества, как вода,

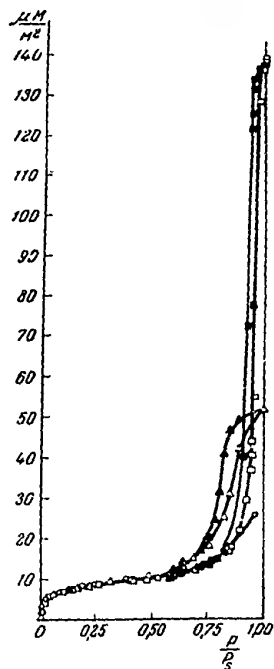


Рис. 13. Абсолютные изотермы адсорбции паров метилового спирта при 20° для кварца (K), силикагели K (Δ) и силикагели E (□)

стояла в переходе от относительных величин адсорбции и теплот адсорбции, отнесенных к единице массы адсорбента, к величинам абсолютным, отвечающим единице поверхности адсорбента.

постоянный дипольный момент составляет ~1,8 дебая. Поэтому можно заранее предполагать, что для ряда веществ адсорбция на гетерополярных адсорбентах и, в частности, на силикагеле будет мало отличаться от чисто электростатической адсорбции, для которой характерно отсутствие эффекта повышения адсорбционных потенциалов в тонких порах адсорбента. Другими словами, в таких случаях роль структуры адсорбента будет мало сказываться на адсорбции.

С точки зрения влияния роли структуры важное значение имеет непосредственная экспериментальная оценка размеров пор адсорбентов, для которых уже становятся заметными отклонения формы изотермы адсорбции и, соответственно, кривой дифференциальной теплоты адсорбции от свойственных для неорганических веществ адсорбента. Основания идеи этих исследований, развиваемых в нашей лаборатории А. В. Киселевым, со-

За два прошедших года были завершены исследования абсолютных изотерм и теплот адсорбции паров метилового спирта и изотерм адсорбции паров азота и гептана на адсорбентах состава $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, т. е. кварце, крупно- и мелкопористых силикагелях. Предварительно различными методами были надежно определены величины удельных поверхностей адсорбентов. По опытным данным, абсолютные изотермы адсорбции паров метилового спирта и азота на кварце и сили-

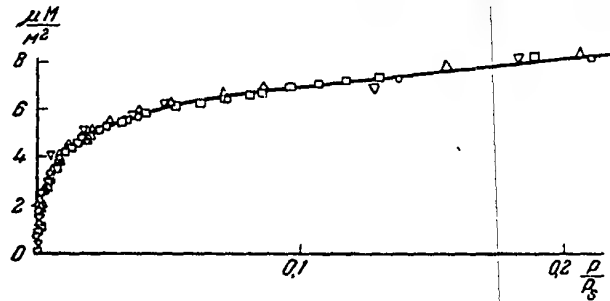


Рис. 14. Начальный участок абсолютной изотермы адсорбции паров метилового спирта при 20° для кварца (○), силикагеля Е (▽), силикагеля К (△) и силикагеля А (□)

кагелях Е, К и А с эффективными радиусами пор для максимумов кривых распределения от $9 \cdot 10^{-7}$ до $1,5 \cdot 10^{-7}$ см совпадают в областях моно- и полимолекулярной адсорбции до начала капиллярной конденсации.

На рис. 13 изображены абсолютные изотермы адсорбции паров метилового спирта для кварца и силикагелей Е и К. На оси ординат отложены величины адсорбции в микромолях на 1 м² поверхности адсорбента. Совпадение изотерм в адсорбционной области вполне удовлетворительно. Однако масштабы графика не позволяют оценить области малых заплещений. Поэтому начальные участки изотерм паров метилового спирта для кварца, крупнопористого силикагеля Е, силикагеля со средним размером пор К и тонкопористого силикагеля А

приведены на отдельном рис. 14. Сопадение абсолютных изотерм не вызывает никаких сомнений.

Аналогичные результаты наблюдаются для адсорбции паров азота на кварце, силикагели К и тонкопористом силикагеле А. Начальный участок абсолютной изотермы адсорбции для этих адсорбентов изображен на рис. 15. Таким образом, адсорбция азота не реагирует на структуру силикагелей с преобладающими размерами пор в интервале эффективных радиусов от $4 \cdot 10^{-7}$ до $1,5 \cdot 10^{-7}$ см. Вероятным объяснением этого является

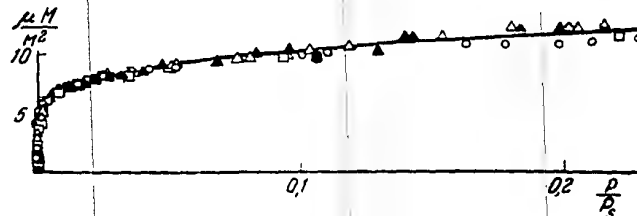


Рис. 15. Начальный участок абсолютной изотермы адсорбции паров азота при $-195,7^\circ$ для кварца (\circ), силикагеля К (Δ) и силикагеля А (\square)

определяющая роль электростатических составляющих во взаимодействии адсорбируемых молекул и поверхности силикагеля, для которых эффект повышения адсорбционных потенциалов в тонких порах не имеет места.

Для более крупных аполлярных молекул п-гептана дисперсионная составляющая адсорбционного взаимодействия уже играет определяющую роль. Эффект повышения адсорбционных потенциалов в тонких порах приводит к резкому повышению адсорбции для мелкопористого силикагеля А по сравнению с более крупнопористым К. На рис. 16 изображены абсолютные изотермы адсорбции паров гептана на силикагелях К и А. Изотерма для мелкопористого силикагеля А не только расположена выше, но и более круто поднимается. Таким образом, для гептана в интервале эффективных радиусов пор силикагелей от $4 \cdot 10^{-7}$ до $1,5 \cdot 10^{-7}$ см уже сказывается эффект повышения адсорбционных потенциалов.

Непосредственные калориметрические измерения дифференциальных теплот адсорбции паров метилового спирта на кварце и силикагелях К и А установили в пределах ошибок

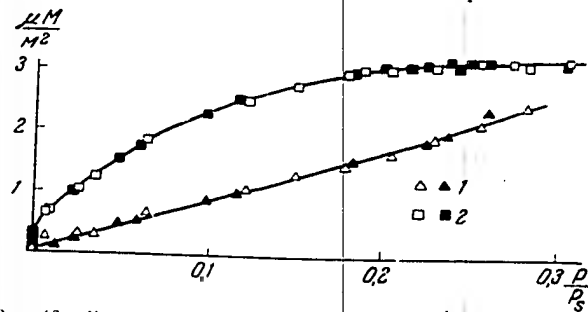


Рис. 16. Начальный участок абсолютной изотермы адсорбции паров н-гексана для силикагеля К (Δ) и силикагеля А (□)

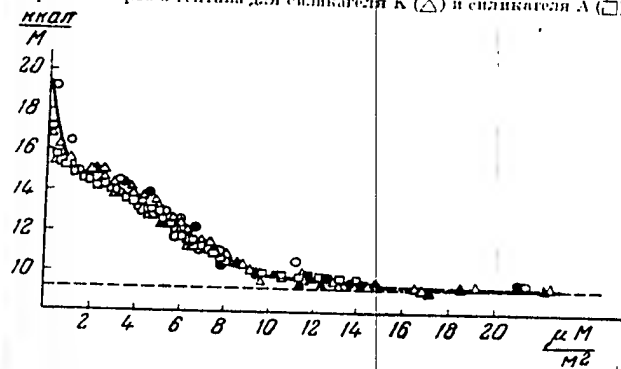


Рис. 17. Абсолютная кривая дифференциальной теплоты адсорбции паров метилового спирта: для кварца (○), силикагеля К (Δ) и силикагеля А (□)

онатов совпадения абсолютных кривых дифференциальных теплот адсорбции в той области загроможденной, в которой наблюдалось совпадение абсолютных изотерм адсорбции. Резуль-

таты этих опытов изображены на графике рис. 17, на оси ординат которого отложены дифференциальные теплоты адсорбции для кварца, силикагеля К со средней пористостью и мелкопористого силикагеля А, а на оси абсцисс — абсолютные величины адсорбции в микромолях на 1 м^2 поверхности адсорбента.

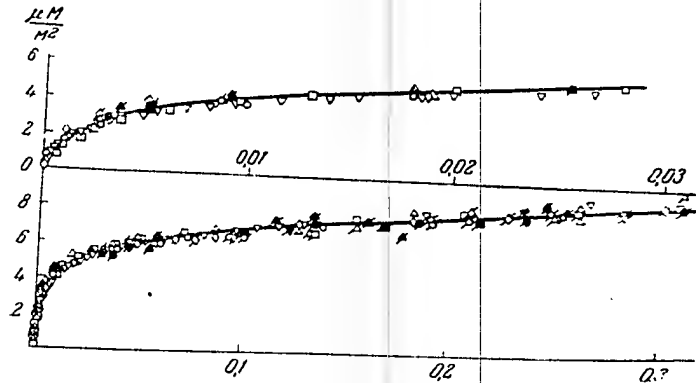


Рис. 18. Начальные участки абсолютной изотермы адсорбции паров метилового спирта на кварце, силикагелях и алюмосиликагелях

Площадь под дифференциальной кривой до прерывистой линии скрытой теплоты конденсации представляет собой чистую теплоту насыщения единицы поверхности адсорбента $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ метиловым спиртом и соответствует 150 эрг/см^2 . Прибавив полную поверхностную энергию метилового спирта, равную 48 эрг/см^2 , получим абсолютную теплоту смачивания единицы поверхности адсорбента жидким метиловым спиртом в 228 эрг/см^2 , хорошо совпадающую с результатами непосредственных измерений, в среднем составляющих 230 эрг/см^2 .

В тесном содружестве с нашей лабораторией Н. М. Каманиным проведено обширное исследование изотерм адсорбции паров метилового спирта на алюмосиликагелях различного состава и структуры. На рис. 18 изображены для различных

интервалов относительных давлений абсолютные изотермы адсорбции для кварца, силикагелей и пяти образцов алюмосиликагелей. Хорошее совпадение абсолютных изотерм для адсорбционной области указывает на то, что физическая адсорбция, определяющаяся взаимодействием дипольных молекул метилового спирта с поверхностными гидроксильными группами или атомами кислорода, мало чувствительна к тому, лежат ли под ними атомы кремния или алюминия, способные в структуре алюмосиликатов заменять друг друга и обладающие в них одинаковыми координационными числами. Можно предполагать, что проявление водородной связи во взаимодействии метилового спирта с поверхностью силикагелей и кварца не приведет к сколь-либо отличным результатам от рассмотренного случая электростатического взаимодействия дипольных молекул с поверхностью.

Таковы основные результаты наших исследований сорбционных свойств силикагелей разной структуры. Они пролили свет на роль структуры в адсорбции парообразных веществ в связи с природой адсорбционных сил.

В отличие от силикагелей и алюмосиликатных адсорбентов активные угли состоят из аморфного вещества — углерода. Поэтому физическая адсорбция даже дипольных молекул органических веществ в основном обязана дисперсионному взаимодействию. Малые размеры микропор активных углей приводят, с одной стороны, к весьма резко выраженному эффекту повышения адсорбционных потенциалов. С другой стороны, в случае крупнопористых активных углей, когда размеры микропор приближаются к величинам, характерным для разнородности переходных пор, или когда микропоры в угле вообще отсутствуют, заметного эффекта повышения адсорбционных потенциалов не наблюдается. Поэтому для активных углей влияние структуры на адсорбцию выражено более резко.

Эта интересная проблема подверглась в лаборатории детальной разработке. В результате получила дальнейшее развитие потенциальная теория адсорбции газообразных и парообразных веществ, в которой учет влияния структуры адсорбента играл основную роль. Экспериментальные исследования в этом направлении развивались в основном Е. Д. Завершиной.

Для опытов мы располагали образцами активных углей, полученных путем прогрессивного активирования газообразными веществами различных карбонизованных органических веществ (сахара, фенолальдегидной и древетной смолы и т. п.), и практически непористыми высокодиспергированными препаратами углерода, например, термически обработанными сажами со сферическими частицами. Несколько серий образцов активных углей также прогрессивного активирования было получено путем термического разложения органических веществ совместно с неорганическими активирующими добавками. Таким образом, активные угли образовывали ряд адсорбентов, полученных различными методами, начиная от чрезвычайно мелкопористых вплоть до предельно крупнопористых с закономерно изменяющейся структурой.

Детально изученные изотермы адсорбции паров органических веществ позволили вычислить так называемую характеристическую кривую, являющуюся в потенциальной теории адсорбции основной характеристикой поди адсорбционных сил адсорбента. Эта кривая выражает в интегральном виде распределение заполненных объемов адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам. Другими словами, она является аналогом потенциальной функции, связывающей потенциальную энергию адсорбции с расстоянием от поверхности адсорбента.

Так как дисперсионные силы не зависят от температуры, то вычисленные по изотермам адсорбции паров для различных температур характеристические кривые для рассматриваемой системы адсорбент — пар хорошо совпадают. Иначе говоря, характеристическая кривая не зависит от температуры. Для различных паров характеристические кривые являются аффинными. Коэффициент аффинности β , равный постоянному отношению адсорбционных потенциалов, при одинаковых заполнениях объема адсорбционного пространства передает влияние природы парообразного вещества на характеристическую кривую.

Для умеренно проактивированных углей с относительно мелкими микропорами эффект повышения адсорбционных потенциалов сказывается на форме уравнения характеристической кривой, имеющей вид

$$W = W_0 e^{-\beta u^2}, \quad (1)$$

где W — заполненный и W_0 — предельный объемы адсорбционного пространства, ε — адсорбционный потенциал и k — параметр функции распределения адсорбционных потенциалов, зависящий от размеров микропор угля. Это уравнение было теоретически обосновано М. В. Радзихевичем.

Активные угли, для которых характеристическое уравнение выражается формулой (1), нами были отнесены к первому структурному типу. Так как в результате сжатия в поле адсорбционных сил адсорбированный пар практически полностью конденсируется в жидкость, то заполненный объем адсорбционного пространства W может быть выражен произведением из величины адсорбции a на молярный объем адсорбируемого вещества в жидком состоянии V . С другой стороны, по Поляни, адсорбционный потенциал может быть выражен через равновесное относительное давление пара P/P_s

$$\varepsilon = RT \ln P_s / P. \quad (2)$$

Пользуясь этими зависимостями и учитывая особенность характеристических кривых для различных паров, легко получаем из характеристического уравнения (1) уравнение изотермы адсорбции любого парообразного вещества для активного угля первого структурного типа

$$a = \frac{W_0}{V} e^{-B \frac{RT}{P_s} \ln P_s / P}. \quad (3)$$

Предельный объем адсорбционного пространства W_0 в достаточно удовлетворительном приближении не зависит от природы пара.

Константы уравнения W_0 и B соответствуют стандартному пару, обычно бензолу, и определяются из экспериментальной изотермы адсорбции паров бензола. Путем логарифмирования обеих частей уравнения изотермы адсорбции (3) приводится к линейной форме. Рис. 19 дает представление о применимости уравнения для серии активных углей из сахара прогрессирующего активирования с обгарами до 50% в широком интервале относительных давлений от $1 \cdot 10^{-5}$ до 0,4.

Обе константы уравнения W_0 и B зависят от структуры угля. Предельный объем адсорбционного пространства практически

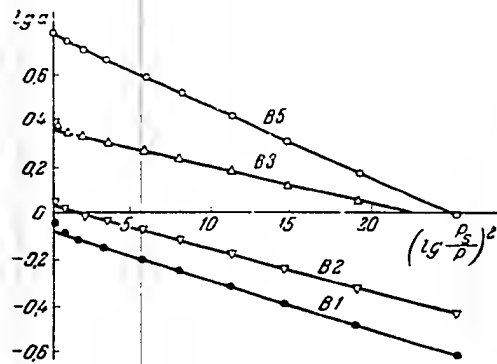


Рис. 19. Уравнение изотермы адсорбции паров бензола при 20° в линейной форме для активных углей из сахара перелого структурного типа

сопадает с объемом микропор угля, целиком заполняющихся в результате чисто адсорбционного процесса. Константа B

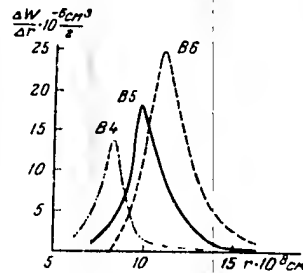


Рис. 20. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по эффективным радиусам для активных углей из сахара прогрессирующей активации

зависит от размеров микропор. Чем мельче микропоры, тем меньше константа B и тем круче поднимается кривая изотермы в области малых относительных давлений. На рис. 20 изображены вычисленные по десорбционным ветвям изотерм сорбции паров воды дифференциальные кривые распределения объемов пор по эффективным радиусам для примера трех характерных образцов углей из сахара прогрессирующего активирования с образцами в пределах от 23 до 48%. Кривые наглядно иллюстрируют возрастание размеров микро-

пор по мере активирования угля. В таблице сравниваются величины констант B уравнения изотермы адсорбции и соответствующие максимумам кривых распределения — радиусы пор r .

Таким образом, величина константы B , определяющая форму изотермы адсорбции, связана с размерами микропор активного угля. Естественно, что абсолютные изотермы адсорбции паров для активных углей первого структурного типа с различными размерами микропор не могут совпадать, так как влияние структуры угля сказывается на кривизне изотерм, в особенности в начальной области.

Таблица

Уголь	W , см ³ /г	$B \cdot 10^4$	$r \cdot 10^8$ см*
B4	0,305	0,55	13
B5	0,530	0,89	15
B6	0,553	0,99	17

* С поправкой на толщину адсорбционной пленки.

Активные угли, проактивированные до обгаров, обычно превышающих 75%, относятся ко второму структурному типу. Микропоры таких углей более крупные и по размерам близки к переходным порам, а в ряде случаев в результате выгорания превратились в переходные поры. Эффект повышения адсорбционных потенциалов в таких порах становится практически незаметным. Поэтому второй структурный тип свойствен не только весьма крупнопористым активным углям, но и мелкопористым высокодиспергированным препаратам углерода, например сажам со сферическими частицами. В обоих случаях кривизна поверхности уже не оказывает влияния на адсорбцию.

Характеристическое уравнение для активного угля второго структурного типа имеет вид

$$W = W_0 e^{-m^2}, \quad (4)$$

где W_0 — иновь предельный объем адсорбционного пространства и m — параметр функции распределения адсорбционных

потенциалов. Путем, аналогичным уже изложенному, можно получить уравнение изотермы адсорбции любого паробразного вещества для активных углей второго структурного типа

$$a = \frac{W}{V} e^{-\frac{A}{R} \frac{T}{P}} \approx P_s / P, \quad (5)$$

применимое в широком интервале равновесных относительных давлений как для крупнопористых активных углей, так и для непористых препаратов углерода.

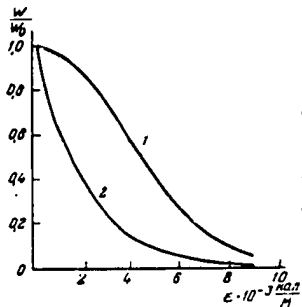


Рис. 21. Характеристические кривые для активных углей 1-го и 2-го структурных типов

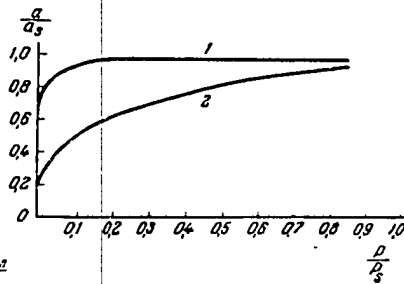


Рис. 22. Изотермы адсорбции паров бензола для активных углей 1-го и 2-го структурных типов

Рис. 21 иллюстрирует различие в форме характеристических кривых для активных углей первого и второго структурных типов. Для угля первого структурного типа большей доле предельного объема адсорбционного пространства отвечают повышенные значения адсорбционных потенциалов. Соответствующие этим характеристическим кривым изотермы адсорбции паров бензола ($\beta = 1$) изображены на рис. 22. Изотерма для угля первого структурного типа характеризуется резким повышением величин адсорбции в области малых относительных давлений, так что при относительном давлении ~ 0.2 уже практически достигается предел адсорбции. Изотерма для угля второго структурного типа показывает постепенное возрастание адсорбции во всем интервале относительных давлений.

Форма изотермы адсорбции для адсорбентов второго структурного типа определяется константой A уравнения. Исследование изотерм адсорбции паров бензола на крупнопористых активированных углях и образцах непористых сажа привело к величинам A , близким к $4 \cdot 10^{-3}$. Это автоматически обуславливает

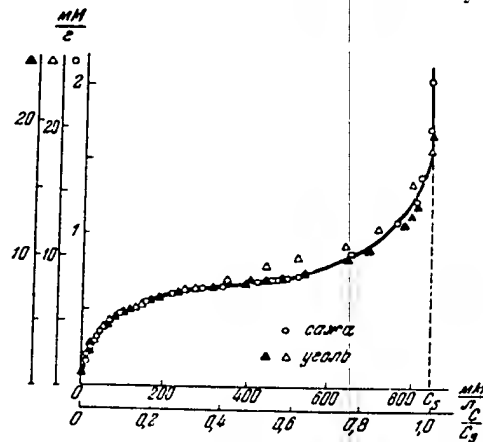


Рис. 23. Изотермы адсорбции фенола из водных растворов для сажи (○) и крупнопористых активированных углей (△)

хорошее совпадение абсолютных изотерм адсорбции, что и подтверждается на опыте. Такой вывод распространяется также и на физическую адсорбцию растворенных веществ.

В качестве примера на рис. 23 приведены совмещенные за счет изменения масштабов по оси ординат изотермы адсорбции фенола из водных растворов на двух образцах крупнопористых углей и саже, измеренные К. И. Красильниковым. В адсорбционной области до начала капиллярного расслаивания — процесса, аналогичного капиллярной конденсации, все экспериментальные точки ложатся на одну и ту же изотерму. Естественно, что отношение масштабов на оси ординат равно

3 Доходы на международ. конференции по химии

отношению удельных поверхностей рассматриваемых адсорбентов.

Обсуждаемые уравнения изотерм адсорбции для активных углей первого и второго структурных типов передают влияние природы паровообразного вещества на адсорбцию; оно выражается через константы адсорбируемого вещества — молярный объем жидкости V , упругость насыщенного пара P_s и коэффициент аффинности β . Исходя из приближенных теоретических представлений, Д. П. Тимофеев показал, что коэффициент аффинности пропорционален молярному объему вещества.

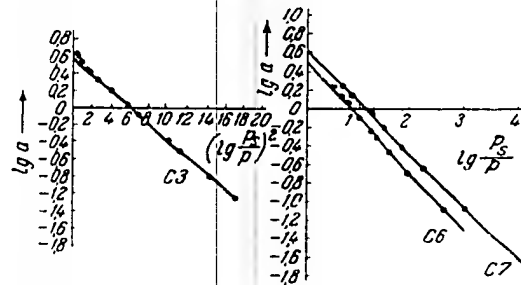


Рис. 24. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° в линейной форме по уравнению (3) для мелкопористого силикагеля СЗ и по уравнению (5) для крупнопористых силикагелей С6 и С7

Введи в уравнения изотерм (3) и (5) взамен V молярные объемы V , получим приближенные уравнения изотерм адсорбции для любых паровообразных веществ. Для их применения необходимо знать две физические константы вещества — молярный объем жидкости и упругость ее насыщенного пара при температуре опыта. Как уже отмечалось ранее, зависящие от структуры адсорбента константы W_0 и B , или соответственно W'_0 и A' , определяются по изотерме адсорбции стандартного пара, обычно бензола. Таким путем была в приближенной количественной форме решена задача о зависимости адсорбируемости от физических свойств паровообразных веществ.

Изложенные представления о предельных структурных типах применимы также и к силикагелям в случае адсорбции органических паров, где определяющую роль во взаимодействии, повидимому, играют дисперсионные силы. На левой половине рис. 24 изображена в линейной форме изотерма адсорбции паров бензола для мелкопористого силикагеля в соответствии с уравнением изотермы для адсорбентов первого структурного типа. На правой половине рисунка приведены изотермы для крупнопористых силикагелей, рассматриваемых как адсорбенты второго структурного типа.

Таким образом, структура адсорбентов может оказывать весьма существенное влияние на процесс адсорбции. Однако ее роль проявляется только в тех случаях, когда дисперсионные силы являются преобладающими в адсорбционном взаимодействии.

Обоснованные экспериментально характеристические уравнения (1) и (4) для активных углей различных структурных типов позволяют получить уравнение изотермы адсорбции для газообразных веществ. Кратко рассмотрим решение этой задачи для примера активного угля первого структурного типа.

Как и в случае паров, для перехода от уравнения характеристической кривой I к уравнению изотермы адсорбции необходимо выразить заполненный объем адсорбционного пространства W через величину адсорбции a и адсорбционный потенциал ε через равновесное давление P . Для этой цели можно воспользоваться приближенным вычислением, развитым Берени, в котором средний молярный объем газа в адсорбционном слое принимается равным константе b уравнения Ван-дер-Ваальса, выраженной в соответствующих единицах, тогда:

$$W = a \cdot b \quad (6)$$

и

$$\varepsilon = 4.57 T \lg \frac{31.4T}{b \cdot P} \quad (7)$$

При этих допущениях уравнение изотермы адсорбции для любого газа принимает вид

$$a = \frac{W_0}{b} e^{-20.45 \frac{T}{273} \left(\lg \frac{31.4T}{b \cdot P} \right)^2} \quad (8)$$

На рис. 25 иллюстрируется применимость уравнения в линейной форме к адсорбции этилена на активных углях из сахара первого структурного типа в широком интервале равновесных давлений.

Исследования адсорбируемости газов представляют значительный интерес для целей разделения их смесей адсорбционными методами. Важное практическое значение имеет выделение индивидуальных углеводородов из нефтяных и коксовых

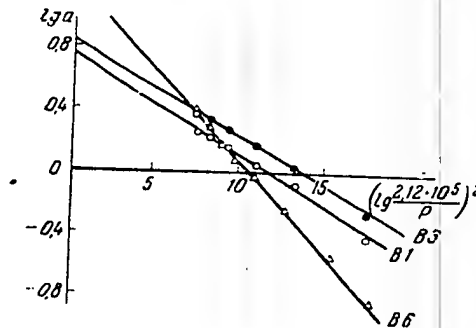


Рис. 25. Изотермы адсорбции этилена при 20° в линейной форме по уравнению (8) для активных углей из сахара первого структурного типа

газов. Однако совместная адсорбция газов при состоянии равновесия мало изучена. Это направление развивалось в лаборатории Б. Н. Берингом и В. В. Серпинским, разработавшими прецизионную методику исследования.

Метод измерения совместной адсорбции бинарных смесей газов был основан на следующем принципе. Порции каждого компонента дозировались объемным методом в пространство над адсорбентом и после установления адсорбционного равновесия, достижение которого ускорилось циркуляцией газовой смеси при помощи стеклянного циркуляционного насоса, производилось измерение общего равновесного давления и измерялся состав равновесной газовой фазы. Измерение состава производилось при помощи специально разработанного газоанализатора.

затора, основанного на зависимости теплопроводности газовой смеси от ее давления и состава. Приложенная конструкция газоанализатора и электронизмерительная схема обеспечивали возможность измерения состава газовой фазы с точностью до 0,1% для молярных долей во всем интервале концентраций для бинарных смесей паров, компоненты которых по своему молекулярному весу отличаются примерно на 50%.

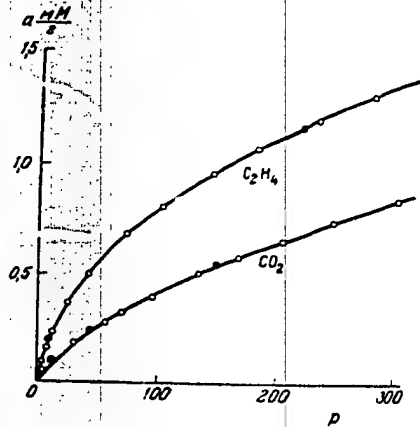


Рис. 26. Изотермы адсорбции этилена и углекислого газа при 25° для активного угля.

При помощи рассмотренной установки подробно изучена совместная адсорбция этилена и углекислого газа при 25°, а также этилена и пропилена при 25° и 7° на активном угле. В качестве иллюстрации я приведу в заключение доклада некоторые результаты для черной смеси.

Различие в адсорбируемости индивидуальных компонентов видно из изотерм адсорбции на рис. 26. Этого сравнительно небольшого различия в адсорбируемости достаточно для того, чтобы оба компонента совершенно по-разному адсорбировались из смеси. На рис. 27 показана зависимость адсорбции этилена

от его парциального давления в смеси с углекислым газом
при различных постоянных значениях парциального давления

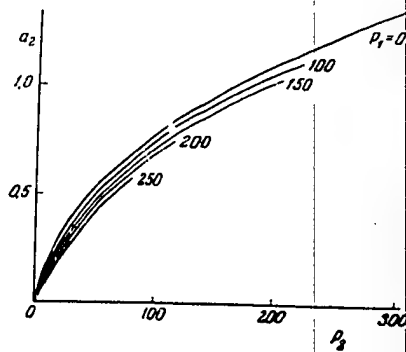


Рис. 27. Изотермы адсорбции этилена при 25°
различных парциальных давлениях углекислого
газа в равновесной газовой фазе

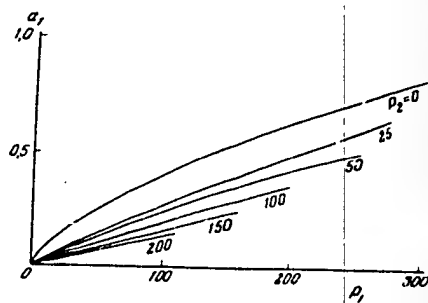


Рис. 28. Изотермы адсорбции углекислого газа
при 25° и различных парциальных давлениях
этилена в равновесной газовой фазе

углекислого газа; его присутствие в смеси сравнительно мало
влияет на абсолютную величину адсорбции и на форму изо-
термы адсорбции этилена. Совершенно иная картина наблю-
38

дается в случае влияния этилена на адсорбцию углекислого газа при постоянном содержании этилена в равновесной газовой смеси (рис. 28). Уже малые концентрации этилена резко понижают адсорбцию углекислого газа и «выпрямляют» изотерму адсорбции. Подобное влияние можно объяснить тем, что молекулы этилена, адсорбируясь на наиболее активных участках, делают поверхность, доступную для адсорбции углекислого газа, более однородной.

Рассмотренное взаимное влияние компонентов газовой смеси на их адсорбируемость приводит к тому, что состав адсорбционной фазы оказывается богаче этиленом, чем состав газовой фазы. Это явление, очевидно, может быть положено в основу адсорбционного разделения компонентов подобной смеси.

Обогащение адсорбционной фазы этиленом особенно отчетливо видно на рис. 29, на котором по оси абсцисс отложена молярная доля N_2 этилена в газовой фазе, а по оси ординат — его молярная доля N_2^a в адсорбционной фазе. При отсутствии избирательности адсорбции ($N_2 = N_2^a$) мы получили бы прямую линию, проходящую под углом в 45° .

Качественно совершенно такие же результаты получены и для системы пропилен — этилен, в которой более адсорбируемым компонентом является пропилен.

Таковы вкратце основные результаты исследований нашей лаборатории на протяжении последних лет.

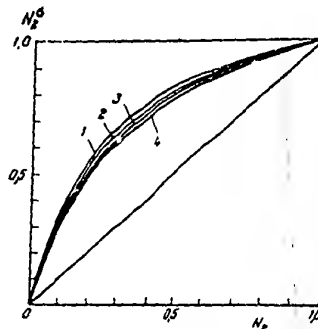


Рис. 29. График избирательности адсорбции этилена активным углем при 25° из смеси с углекислым газом при полном давлении 50 мм (кривая 1); 100 мм (кривая 2); 200 мм (кривая 3) и 300 мм (кривая 4).

L'ADSORPTION DES GAZ ET DES VAPEURS ET SES RAPPORTS AVEC LA STRUCTURE DES ADSORBANTS

Depuis longtemps les phénomènes d'adsorption attirent l'attention des chercheurs. Leur étude permet d'élucider l'un des problèmes fondamentaux de la physique moléculaire, celui notamment des actions entre les molécules. L'étude de l'adsorption renseigne sur la structure des molécules: leurs dimensions, la disposition de leurs groupes fonctionnels, l'état de la substance dans la couche de passage etc. Les méthodes d'adsorption servent à l'étude des propriétés superficielles des corps solides, à déterminer la valeur de la surface des corps hautement dispersés ou poreux; elles permettent enfin de caractériser quantitativement la porosité même. Il n'est guère besoin de mentionner ici les applications sans cesse grandissantes des processus de sorption.

Les savants russes ont apporté une très substantielle contribution au développement de la théorie de l'adsorption. Dès le XVIII^e siècle l'académicien russe Tobie Lovitz découvrit la propriété du charbon de retenir les impuretés colorantes en solution. Les premières mesures précises de l'adsorption et de l'énergie d'adsorption des gaz par le charbon ont été effectuées par A. A. Titov en 1910. Le savant russe M. S. Tsvet a fait œuvre de pionnier dans le domaine de la séparation des mélanges par adsorption. Il est l'auteur de l'analyse chromatographique qui a trouvé aujourd'hui les applications les plus variées dans la science et la technique. On connaît bien, d'autre part, les vastes recherches expérimentales et théoriques dans le domaine de

L'adsorption dues aux écoles de N. D. Zéliniski, N. A. Chibey, F. V. Alexéievski, B. V. Hine, et autres.

Dans cette communication nous ne nous proposons pas d'exposer, ne serait-ce que dans ses traits essentiels, l'état actuel du problème de l'adsorption qui a bénéficié des travaux de nombreux chercheurs et écoles. Il s'agit pour nous d'examiner certains aspects de cet important problème se rapportant uniquement aux résultats de nos propres recherches, à l'étude de l'adsorption physique des gaz, des vapeurs et, partiellement, des solutés.

L'adsorption physique est due à la manifestation des forces moléculaires d'attraction entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant. Dans le cas général, cette interaction a trois composantes: d'orientation, d'induction et de dispersion. La première dépend de la valeur du moment électrique permanent de dipôle propre aux molécules adsorbées. La seconde — de la grandeur du moment induit, c'est-à-dire de la polarisabilité des molécules. La troisième constitue un effet quantique spécial également lié à la polarisabilité des molécules.

Le rôle relatif de ces composantes est défini par la nature de la surface de l'adsorbant et les propriétés des molécules adsorbées. Lorsque l'adsorbant a un réseau cristallin ionique, et que les molécules des gaz ou des vapeurs sont polaires, les deux premières composantes électrostatiques peuvent jouer un rôle substantiel, souvent même prédominant. Dans le cas d'un adsorbant non-polaire, l'importance des composantes électrostatiques est extrêmement réduite et l'adsorption ne résulte que des forces de dispersion.

Dans le cas général, et pratiquement le plus important, d'adsorbants poreux, la grandeur de l'adsorption et son énergie par unité de masse d'adsorbant dépendent: 1. de la nature de la surface de l'adsorbant; 2. de la nature de l'adsorbé; 3. de la grandeur de la surface spécifique; 4. de la structure poreuse de l'adsorbant.

Les deux premiers facteurs peuvent être étudiés de la manière la plus parfaite sur les substances cristallines non poreuses dont sont constitués les adsorbants techniques les plus importants: le quartz, le graphite, le noir de fumée thermiquement traité, etc. Dans ces cas, la détermination de la surface spécifique

est la plus sûre et peut être réalisée par des méthodes indépendantes.

En raison de la faible surface spécifique des adsorbants non poreux, le succès de la recherche dépend de l'élaboration d'une méthode précise à haute sensibilité. La méthode gravimétrique habituelle des balances de sorption donne des résultats suffisamment précis dans les cas où la surface spécifique de

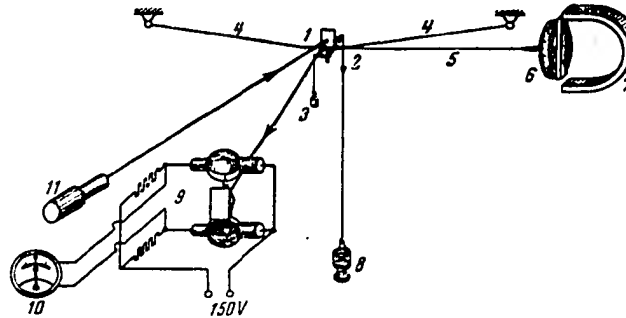


Fig. 1. Schéma de la microbalance de sorption

l'adsorbant est supérieure à $100 \text{ m}^2/\text{g}$; elle est applicable aux noirs de fumée thermiquement traités dont la nature de surface est voisine de celle des charbons actifs. La méthode de pesée indépendante de l'adsorbé, antérieurement élaborée dans notre laboratoire, a été appliquée à l'étude de l'adsorption des vapeurs sur des adsorbants cristallins à surface spécifique voisine de $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

A. I. Sarakhov a conçu une nouvelle microbalance de sorption avec appareillage auxiliaire complet capable de mesurer avec précision les isothermes d'adsorption des vapeurs sur des adsorbants non poreux à surfaces spécifiques d'environ $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ et même inférieures. La sensibilité de cette microbalance est de $1 \cdot 10^{-7} \text{ g}$ pour une charge de 1 g .

La fig. 1 représente schématiquement cette microbalance. Son fléau, entièrement en quartz, est triangulaire et porte dans

sa partie supérieure le miroir 1. Deux fils de quartz 4 de 30 μ d'épaisseur, de 100 et 150 mm de longueur sont soudés aux extrémités de la traverse horizontale du fléau et fixés rigidement à l'ossature de la balance. A l'une des extrémités de la traverse horizontale est soudé un troisième fil de quartz 5 de 18 μ d'épaisseur et de 200 mm de longueur, dont le bout libre est collé sur l'axe du limbe de lecture 6. Des extrémités du fléau partent des fils fins de quartz de 10 μ qui supportent le gobelet avec l'adsorbant 8 ainsi que le contrepois 3. La balance est montée sur une ossature en laiton et placée à l'intérieur d'un appareil en verre dans lequel on peut faire le vide.

Le retour du fléau au zéro s'opère par torsion du fil 5 à l'aide d'un aimant extérieur 7. De cette manière chaque modification du poids de l'adsorbant due à l'adsorption est mesurée par l'angle de rotation du limbe à 0,25° près. Cette grandeur correspond précisément à une surcharge de $1 \cdot 10^{-7}$ g. Un dispositif photo-électrique différentiel 9 permettant de contrôler avec précision le zéro de la balance assure le retour du fléau avec une précision maxima de $2 \cdot 10^{-6}$ radian.

Pour créer au-dessus de l'adsorbant une tension de vapeur déterminée de la substance étudiée, on a conçu et construit un cryostat de précision permettant de maintenir la température de l'ampoule avec cette substance liquide à $\pm 0,005^\circ$ près dans toute la gamme des températures (depuis la température ambiante jusqu'à -150°).

Cette microbalance a servi à étudier en détail les isothermes d'adsorption de la vapeur de benzène à trois températures différentes sur un échantillon de quartz cristallin non poreux à surface spécifique d'environ $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Ces mesures sont fort importantes car le quartz peut être considéré comme terme ultime d'une série d'adsorbants à surfaces de nature identique mais à porosité différente. Cette série débute par les gels de silice à très fine porosité, continue par des échantillons de gels de silice à pores de plus en plus gros pour finir sur un quartz non poreux.

La fig. 2 représente les isothermes d'adsorption de la vapeur de benzène obtenues à 20° sur le quartz et sur le gel de silice A à fine porosité. Les mesures avec le gel de silice ont été exécutées

par la méthode gravimétrique habituelle avec une balance de sorption pour les valeurs d'adsorption de 29 à 2300 μ M/g correspondant à la gamme complète des pressions relatives jusqu'à $P/P_s = 1$. Dans le cas du quartz la limite d'adsorption est voisine de 12 μ M/g et le premier point sur l'isotherme, lorsque l'adsorption était de 0,02 μ M/g, a été mesuré à 0,001 μ M/g près.

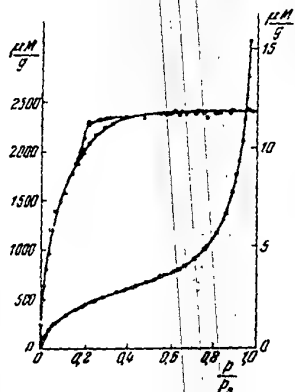


Fig. 2. Isothermes de sorption de la vapeur de benzène à 25° sur le gel de silice A (courbe de gauche) et sur quartz (courbe de droite)

L'isotherme d'adsorption du quartz met en évidence une transition de l'adsorption monomoléculaire à l'adsorption polymoléculaire sur une surface libre. L'adsorption limite correspond à environ cinq couches monomoléculaires. Les résultats de ces expériences ont permis d'étudier l'état de la substance dans la phase adsorbée.

Les adsorbants non-poreux présentent un intérêt presque exclusivement théorique. Les grandeurs d'adsorption suffisamment importantes pour la pratique (avec des granules d'adsorbants de dimensions voisines de quelques millimètres) ne peuvent être obtenues que

par un développement considérable de la surface spécifique. L'unique moyen possible consiste dans l'emploi d'adsorbants poreux à surface spécifique de l'ordre de centaines de mètres carrés par gramme.

Les notions développées par nous sur les espèces des pores d'adsorbants, sur les méthodes de détermination de leur volume et de leur distribution en fonction des rayons effectifs ont fait ces derniers temps l'objet d'études poussées. Ces travaux ont été favorisés en particulier par la coordination de nos efforts avec ceux de nos confrères de Leningrad: T. G. Platchénov et

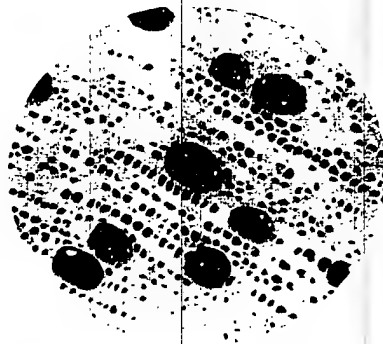


Fig. 3. Charbon de bois actif
(microphotographie)

V. A. Alexandrov, qui ont appliqué à l'étude de la structure des adsorbants la méthode de « remplissage-pression » au mercure.

Dans le cas général des adsorbants les plus répandus que sont les charbons actifs on rencontre trois espèces ou types de pores. Les plus grands, appelés macropores, peuvent dans certains cas être examinés au microscope optique. La microphotographie (fig. 3 de la planche annexe) représente, à titre d'exemple, les macropores d'une coupe de charbon de bois.

Pour l'étude détaillée de la distribution du volume des macropores en fonction du rayon, la meilleure des méthodes (celle de « remplissage-pression ») consiste à soumettre l'échantillon d'adsorbant à l'action du mercure sous pression et à mesurer le volume de ce métal remplissant les pores sous différentes pressions hydrostatiques. On sait par ailleurs que les parois de ces pores ne sont pas mouillables par le mercure. A chaque pression correspond un certain rayon effectif de pores de dimensions minima parmi ceux qui ont été remplis de mercure. Les résultats de ces mesures permettent de tracer la courbe différentielle de la distribution du volume des pores, qui présente habituellement un maximum indiquant les dimensions des pores de l'adsorbant qui prédominent. Les rayons des macropores correspondant aux maxima des courbes se situent pour différents charbons actifs entre $1 \cdot 10^{-6}$ et $1 \cdot 10^{-4}$ cm. Les rayons des plus grands macropores de charbons actifs atteignent quelques millièmes de centimètre. Les pores de cet ordre de grandeur sont représentés sur la microphotographie de la fig. 3.

Les macropores du charbon actif n'influent pas sur la sorption proprement dite; ils ne font que rendre accessibles aux molécules adsorbées les parties internes des granules de charbon. La surface spécifique des macropores ne dépasse pas $2 \text{ m}^2/\text{g}$, aussi les quantités des adsorbés fixés sur leurs parois sont-elles infimes. Il s'ensuit que les macropores du charbon jouent pour les molécules des adsorbés le rôle de grandes artères.

Les pores des charbons actifs dits transitoires et appartenant à une espèce plus fine se remplissent au cours de la sorption des vapeurs organiques par condensation capillaire. Cette condensation par capillarité est caractérisée par la non-coïncidence des branches de sorption et de désorption des isothermes qui forment

un cycle d'hystérésis. Ce fait est nettement visible sur l'isotherme de sorption de la vapeur d'alcool méthylique sur un charbon actif (fig. 4). La quantité de vapeur sorbée sous forme de liquide depuis la pression d'équilibre correspondant au début de l'hystérésis (point O sur la fig. 4) jusqu'à la limite de sorption sous pression relative $P/P_s = 1$ exprime le volume des pores transitoires.

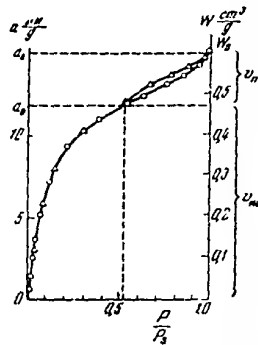


Fig. 4. Isotherme de sorption et de désorption de la vapeur d'alcool méthylique à 20° sur charbon actif

La théorie de la condensation capillaire montre qu'à chaque pression d'équilibre correspond un rayon de courbure du ménisque égal au rayon de l'espace libre entre les pellicules adsorbées dans les plus fins des pores transitoires, remplis de liquide. Après correction tenant compte de l'épaisseur des pellicules adsorbées nous obtenons le rayon effectif des pores transitoires les plus fins qui sont remplis de liquide. Ces mesures permettent de calculer la courbe différentielle de distribution du volume des pores transitoires en fonction des rayons effectifs.

Dans la plupart des cas la porosité transitoire des charbons actifs se prête également à l'analyse par d'autres méthodes. Il convient avant tout de citer ici celle qui consiste à y introduire sous pression du mercure et qui permet de décrire d'une manière analogue la structure de la partie des pores transitoires, à dimensions relativement plus considérables. Les pores transitoires peuvent être examinés en outre au microscope électronique. Des résultats importants à ce point de vue ont été obtenus dans notre laboratoire par L. V. Radouchkévitch et V. M. Loukianovitch qui ont élaboré des méthodes de préparation d'adsorbants pour l'observation ainsi que des procédés de déponnement statistiques des microphotographies pour tracer les courbes différentielles de distribution des pores en fonction de leurs dimensions.



Fig. 5. Charbon actif de sucre à porosité transitoire développée
(photographie prise au microscope électronique; $\times 28000$)

A titre d'exemple nous citerons la fig. 5 (voir planche annexe) représentant la photographie prise au microscope électronique d'un charbon actif de sucre doué d'une porosité transitoire développée. La fig. 6 représente les courbes différentielles de distribution du volume des pores de ce charbon, d'après les études au microscope électronique et les mesures de sorption de la vapeur de benzène. Dans ce dernier cas les calculs ont été effectués d'après la théorie de la condensation capillaire. On peut conclure à un accord satisfaisant des deux courbes dans l'intervalle des rayons effectifs de 100—250 Å correspondant à la partie du volume des pores transitoires. Nous nous arrêterons un peu plus loin sur la confrontation des courbes de distribution calculées d'après les expériences de «remplissage-pression» au mercure et celles obtenues par mesures de sorption.

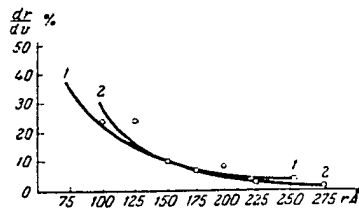


Fig. 6. Courbes différentielles de la distribution des volumes des pores transitoires d'après les rayons pour charbon actif de sucre (données obtenues au microscope électronique (courbe 2) et d'après sorption (courbe 1)).

Les points expérimentaux représentés sur la figure se rapportent à la courbe 2 seulement.

Les rayons effectifs des pores transitoires dans les différents charbons actifs, correspondant aux maxima des courbes de distribution, varient de $7 \cdot 10^{-7}$ à $1,7 \cdot 10^{-6}$ cm. Etant donné que les volumes des pores transitoires dans les charbons varient dans des limites allant de quelques centièmes à quelques dixièmes de cm^3/g , leur surface spécifique reste comprise entre quelques unités et des centaines de mètres carrés par gramme.

Pour le processus d'adsorption seule importe la grandeur de la surface spécifique des pores qui, dans la plupart des cas, est assez réduite en comparaison de la surface spécifique des micropores du charbon dont l'importance pour l'adsorption est décisive. Cependant, dans la phase finale de la sorption des vapeurs organiques, sous grandes pressions relatives d'équilibre, le volume des pores transitoires se remplit de vapeur liquéfiée provenant

de la condensation capillaire. Pour les échantillons de charbons actifs à porosité transitoire suffisamment développée, cette quantité sorbée est relativement importante et peut même dépasser les capacités d'adsorption proprement dites.

L'espèce des pores du charbon actif la plus fine, inaccessible même à l'observation directe au microscope électronique, constitue ce que nous appelons les micropores. L'analyse de l'adsorption des solutés de différentes dimensions moléculaires (soit l'application de la méthode des «sondes moléculaires», développée par nous) permet de conclure que les dimensions des micropores sont proches de celles des molécules. Il est naturel que des pores aussi fins ou des vides dans la structure cristalline (formée par la disposition spatiale incomplètement ordonnée des anneaux hexagonaux de graphite dans la structure «turbostratique» du carbone), donnent une surface spécifique relativement importante des micropores qui, pour les charbons actifs, peut varier de 350 à 1000 m²/g.

Lors de l'adsorption à la surface des micropores la vapeur adsorbée se liquéfie. L'augmentation de l'épaisseur de la couche adsorbée aboutit rapidement au remplissage du volume entier des micropores par de la vapeur liquéfiée. Ce processus d'adsorption est d'ailleurs caractérisé par la réversibilité de l'équilibre, savoir par la coïncidence des branches de sorption et de désorption des isothermes.

Les micropores du charbon se remplissent également de soluté pur à l'état liquide lors de l'adsorption limite à partir de solutions aqueuses des acides monobasiques ou d'alcools de la série aliphatique incomplètement solubles. La bonne coïncidence des volumes de pores remplis de vapeur liquéfiée, au point initial d'hystérésis, et de pores remplis d'acides ou d'alcools au point d'adsorption limite, à partir de solutions, a servi de base à la méthode de mesure du volume des micropores des charbons actifs développée par A. V. Kisselev.

Ainsi la sorption de substances organiques à l'état de vapeur par des charbons actifs comporte: l'adsorption qui conduit au remplissage des micropores avec adsorption polymoléculaire généralement infime à la surface des pores transitoires et la condensation capillaire qui aboutit au remplissage des pores transi-

toires. La vapeur d'eau est la seule qui fasse exception. Les dimensions des molécules d'eau sont d'une part bien inférieures à celles des substances organiques. D'autre part, le processus d'adsorption n'est provoqué que par des forces de dispersion relativement faibles en présence d'interactions plus considérables de molécules polaires de l'eau. Tout cela conduit au remplissage des micropores principalement dû à la condensation capillaire de la vapeur d'eau. En règle générale, dans le phénomène de sorption les pores transitoires de dimensions moins fines n'arrivent pas à se remplir complètement.

On peut dès lors calculer approximativement la distribution du volume des micropores d'après leurs rayons, en partant de la branche de désorption de l'isotherme relative à la vapeur d'eau. De telles courbes de distribution pour les charbons actifs, caractérisées par un maximum, permettent de se faire une idée approximative sur les dimensions des micropores. Les rayons effectifs des micropores correspondant aux maxima des courbes de distribution trouvées pour différents charbons actifs s'établissent entre $8 \cdot 10^{-8}$ à $2 \cdot 10^{-7}$ cm.

Comme exemple caractéristique la fig. 7 représente les isothermes de sorption et de désorption que nous avons établies avec O. M. Djiguit pour différentes vapeurs, et notamment pour les vapeurs de benzène, d'heptane, d'alcools méthylique et propylique et d'eau sur charbon actif de sucre à porosité fine et à volume insignifiant de pores transitoires ainsi que sur charbon de sucre fortement poreux à volume considérable de pores transitoires. Dans le premier cas les isothermes d'adsorption et de désorption des vapeurs organiques sont entièrement réversibles. Le processus d'adsorption se réduit au remplissage du volume des micropores par de la vapeur liquéfiée; les volumes sorbés à la limite s'avèrent pratiquement identiques. Dans le second cas ne sont réversibles que les arcs d'isothermes relatifs à l'adsorption proprement dite. La condensation par capillarité explique en grande partie la valeur de la sorption limite. Les branches des courbes de désorption *I* traduisent la condensation capillaire de la vapeur d'eau qui se produit également dans les micropores de l'échantillon du charbon doté de la porosité la plus fine.

Toutes les méthodes exposées donnent des notions suffisamment nettes sur la structure poreuse du charbon actif. Dans le cas général le charbon comprend des pores de toutes espèces. L'exemple le plus net en est la courbe différentielle de porosité relative à l'échantillon de charbon obtenu par S. G. Tchépourov. Cet échantillon comprend des volumes suffisamment développés de pores de

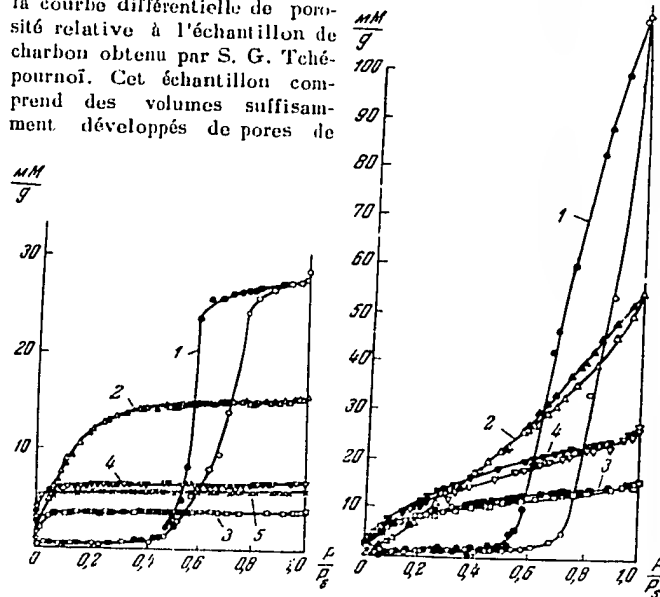


Fig. 7. Isothermes de sorption de vapeurs à 20° sur charbons actifs de sucre à fine porosité (partie gauche) et à grands pores (partie droite). Points noirs: désorption; Isotherme de la vapeur d'eau (1), de l'alcool méthylique (2), de l'heptane normal (3), du benzène (4) de l'alcool butylique normal (5).

toutes espèces. Cette courbe de distribution est représentée sur la fig. 8.

La partie gauche de la courbe, avec le premier maximum, correspond aux micropores de charbon dont le volume égale $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$. Elle a été calculée d'après la branche de désorption relative à la

condensation capillaire de la vapeur d'eau. La seconde partie de la courbe, également caractérisée par un maximum, se rapporte aux pores transitoires; leur volume égale $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$. Cette courbe a été calculée d'après la branche de désorption relative à la condensation capillaire de la vapeur de benzène dans les pores transitoires (mesurée par E. D. Zavérina). La courbe 2 correspond aux données expérimentales de T. G. Platchénov et V. A. Ale-

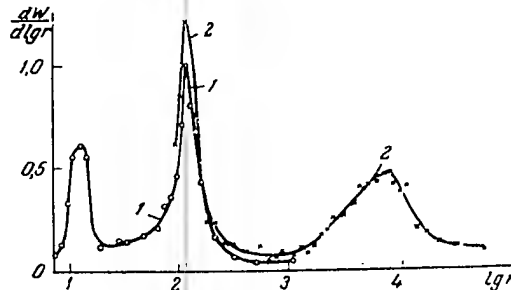


Fig. 8. Courbe différentielle de la distribution des volumes des micropores, pores transitoires et macropores d'après les dimensions pour le charbon actif

xandrov obtenues par la méthode de «remplissage-pression» au mercure. Signalons l'excellente coïncidence entre les courbes de distribution des pores transitoires résultant de ces deux méthodes. Enfin, la partie droite de la courbe 2 qui présente aussi un maximum, correspond aux macropores du charbon dont le volume total est voisin de $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$. Cette partie de la courbe a été calculée d'après les expériences de «remplissage-pression» au mercure.

La courbe de distribution représentée sur la fig. 8 confirme nettement les notions que nous avons développées dans notre laboratoire sur les différentes espèces de pores des charbons actifs, les méthodes de détermination du volume des pores de chaque espèce ainsi que leur distribution d'après les rayons effectifs. Notons que les termes de micropores et de macropores sont usités dans la littérature américaine. Ils ont cependant une autre signification, souvent arbitraire. Ces termes correspondent plutôt

à des images qualitatives servant à décrire la structure des adsorbants.

Ainsi les charbons actifs ont en général une structure tridispersée. Souvent, dans le cas de charbons à pores fins comme, par exemple, pour l'échantillon représenté sur la fig. 7, le volume des pores transitoires est extrêmement réduit ($< 0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$). Pratiquement ces échantillons sont des systèmes bidispersés et contiennent deux espèces: micro et macropores. D'autre part, lorsque l'activation des charbons atteint sa limite pratique, les micropores se développent jusqu'aux dimensions des pores transitoires alors que ceux-ci parviennent au stade de macropores. Nous obtenons à nouveau un charbon bidispersé avec des volumes suffisamment développés de pores transitoires et de macropores, et un volume négligeable de micropores. Comme l'a démontré A. V. Kissélev on observe pour de tels adsorbants au point initial de l'hystérésis une coïncidence entre la surface spécifique de l'adsorption de l'adsorbant S et celle de l'épilage adsorbé S' . Ce critérium exclut naturellement du calcul la surface des micropores (s'ils sont représentés dans le charbon) qui se remplissent entièrement au cours de l'adsorption proprement dite, précédant la condensation capillaire. Le charbon à forte porosité susmentionné (fig. 7) se rapproche des adsorbants de ce type.

La structure des gels de silice a été étudiée d'une manière particulièrement détaillée dans notre laboratoire par A. V. Kissélev. Certains échantillons ont été spécialement préparés à cet effet par I. E. Neumark. Les mesures par la méthode de remplissage-pression au mercure ont été exécutées en collaboration avec N. M. Kamakine.

Une particularité des gels de silice qui tient aux conditions d'obtention et de formation de leur structure, réside dans l'absence pratique de macropores. Ainsi, pour le gel de silice «E» caractérisé par la plus grosse porosité de tous nos échantillons le volume des pores à rayons $> 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ calculé par la méthode de remplissage-pression au mercure est inférieur à $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$. Pour les échantillons à pores plus fins ce volume est sensiblement moindre.

Les gels de silice ont soit une porosité homogène et appartiennent de ce fait aux adsorbants de type monodispersé, soit une



Fig. 9. Gel de silice à porosité mixte (photographie prise au microscope électronique; $\times 50\,000$)



Fig. 10. Gel de silice «E» (ombragé avec de l'or). Les pores sont représentés par des cercles foncés (photographie prise au microscope électronique; $\times 73\,000$)

porosité mixte distribuée dans une large gamme de rayons effectifs. La structure des gels de silice à relativement grosse porosité est susceptible d'être observée au microscope électronique. Elle peut être étudiée par la méthode de remplissage-pressure au mercure ou par condensation capillaire de vapeurs.

La fig. 9 (voir planche annexe) représente, à titre d'exemple, le cliché obtenu au microscope électronique par L. V. Radouchkévitch et V. M. Loukianovitch d'un échantillon de gel de silice opalin à porosité mixte permettant d'apprécier les dimensions des pores séparables. Le cliché de la fig. 10 (voir planche annexe)

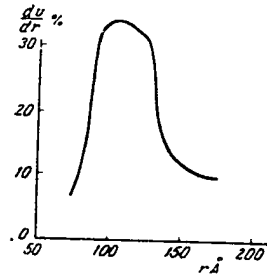


Fig. 11. Courbe différentielle de la distribution des volumes des pores d'après les rayons pour le gel de silice E [d'après les données du microscope électronique]

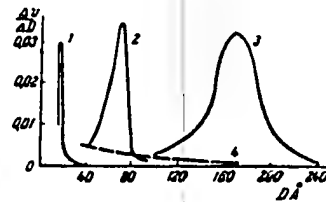


Fig. 12. Courbes différentielles de la distribution des volumes des pores en fonction des rayons effectifs pour les gels de silice:

A (1), K (2), E (3) - B (4)

donne une idée de la structure du gel de silice E à grosse porosité homogène dont les pores sont susceptibles d'être classés selon leurs dimensions. A la suite du dépouillement statistique de nombreuses photographies on a obtenu une courbe différentielle de distribution des volumes des pores d'après les rayons effectifs. Cette courbe, caractérisée par un maximum, est représentée sur la fig. 11. Ce maximum se situe aux environs de rayons effectifs de 100 Å en accord satisfaisant avec les résultats des calculs basés sur la théorie de la condensation capillaire.

Les mesures de sorption permettent de décrire plus complètement les courbes différentielles de distribution des volumes des

pores en fonction des rayons. La fig. 12 montre les caractéristiques structurales pour certains gels de silice dont il sera question plus loin. Ces courbes de distribution ont été calculées d'après la théorie de la condensation capillaire, en partant des branches de désorption de vapeurs. On a porté sur l'axe des abscisses les diamètres effectifs des pores en Å.

Les échantillons des gels de silice 1 à 3 appartiennent à l'espèce à porosité homogène. La courbe 1 se rapporte au gel de silice A à pores fins; les pores à rayons effectifs de $1,5 \cdot 10^{-7}$ cm (micropores) y dominent. Pour le gel de silice K (courbe 2) le maximum de la courbe de distribution correspond aux pores à rayon effectif de $4 \cdot 10^{-7}$ cm. Ils se rapprochent par leurs dimensions des pores transitoires. Enfin, pour le gel de silice E à porosité la plus grossière (courbe 3) les pores les plus fréquents ont un rayon effectif proche de $9 \cdot 10^{-7}$ cm (pores transitoires proprement dits). La courbe en traits interrompus 4 donne une idée de la structure du gel de silice B à porosité mixte.

Ainsi les gels de silice peuvent comporter des micropores et de pores transitoires. Nous n'avons pas eu à notre disposition d'échantillons à structure nettement bidispersée; la possibilité d'obtenir de pareils gels de silice n'est naturellement pas exclue. Des échantillons de ce genre ont été observés parmi les verres poreux étudiés par S. P. Jdanov.

Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, l'adsorption par les adsorbants poreux dépend de la nature de leur surface et des molécules adsorbées, de la grandeur de la surface spécifique et de la structure poreuse de l'adsorbant. Si la composante principale dans l'interaction des molécules adsorbées avec la surface est constituée par les forces de dispersion dans les pores fins de l'adsorbant, on observe un effet d'augmentation des potentiels d'adsorption dû à la superposition des champs relatifs aux parois opposées des pores. Cet effet se manifeste avec le plus d'intensité sur les charbons actifs composés de carbone, substance apolaire. Il faut noter que même un grand moment de dipôle permanent des molécules adsorbées n'influe que faiblement dans ce cas sur l'énergie d'interaction des molécules et de la surface, entièrement due aux forces de dispersion.

Pour un adsorbant hétéropolaire dont le réseau cristallin est ionique et pour les molécules adsorbées à moments électifs de dipôles permanents, l'adsorption résulte essentiellement des manifestations des composantes électrostatiques des forces moléculaires, savoir des composantes d'orientation et de celles d'induction. Bien que plus faible, l'effet d'induction est comparable à l'effet d'orientation. Par contre, dans les cas d'adsorption des molécules non-polaires, et particulièrement des molécules de faibles dimensions (molécules d'azote, par exemple), la composante induite de l'interaction peut dépasser sensiblement la composante de dispersion. Ce fait est dû à l'influence des champs électrostatiques très puissants des ions, caractérisés pourtant par des chutes brusques de l'intensité du champ à mesure qu'on s'éloigne de l'ion. Ainsi, par exemple, au cours de l'adsorption d'azote sur le sulfate de baryum et sur le quartz (ou le gel de silice) les molécules d'azote acquièrent des moments de dipôles induits respectivement égaux à 0,8 et 0,9 debye. On sait que les molécules d'un corps aussi polaire que l'eau, ont un moment de dipôle permanent égal à 1,8 debye. Aussi peut-on présumer que pour certains corps l'adsorption sur des adsorbants hétéropolaires, le gel de silice en particulier, diffèrera peu de l'adsorption électrostatique pure caractérisée par l'absence de superposition des potentiels d'adsorption dans les pores fins de l'adsorbant. En d'autres termes la structure de l'adsorbant influencera peu, dans ces cas, l'adsorption.

Pour mettre en évidence le rôle de la structure il est important d'évaluer directement, par la voie de l'expérience, les dimensions des pores dans les adsorbants dont les isothermes d'adsorption et, corrélativement, les courbes de la chaleur différentielle d'adsorption, s'écartent (par leurs formes) de celles qui correspondent à la matière non-poreuse de l'adsorbant. L'idée directrice de ces recherches, conduites dans notre laboratoire par A. V. Kissélev, consistait à passer des valeurs relatives d'adsorption et des chaleurs d'adsorption, rapportées à l'unité de masse de l'adsorbant, aux valeurs «absolues» afférentes à l'unité de surface de l'adsorbant.

Au cours de ces dernières années nous avons achevé l'étude des isothermes absolues et des chaleurs d'adsorption de la

vapeur d'alcool méthylique ainsi que des isothermes d'adsorption d'azote et des vapeurs d'heptane sur des adsorbants de composition $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (quartz, gels de silice à porosité homogène, à grosse ou à fine porosité). Préalablement par différentes méthodes on avait déterminé avec certitude les dimensions des surfaces spécifiques de ces adsorbants. L'expérience a montré que les isothermes absolues d'adsorption des vapeurs d'alcool méthylique et de l'azote sur le quartz, les gels de silice E, K et A à rayons de pores effectifs (prédominants aux maxima des courbes de distribution) de $9 \cdot 10^{-7}$ à $1,5 \cdot 10^{-5}$ cm coïncidaient dans les zones de l'adsorption mono- et polymoléculaire, avant le début de la condensation par capillarité.

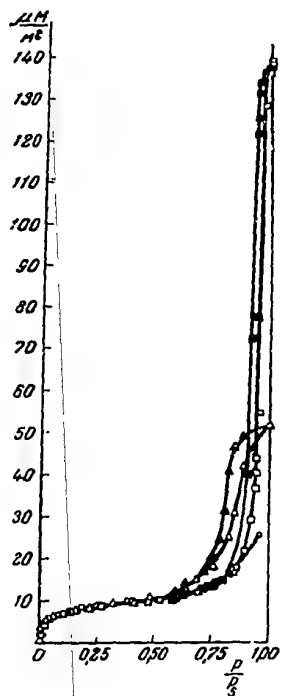


Fig. 13. Isothermes absolues d'adsorption de la vapeur d'alcool méthylique à 20° sur le quartz (○), sur le gel de silice K (△) et sur le gel de silice E (□)

La fig. 13 représente les isothermes absolues de l'adsorption des vapeurs d'alcool méthylique pour le quartz et les gels de silice E et K. Nous avons porté en ordonnées les valeurs de l'adsorption en micromolécule-grammes par mètre carré de surface de l'adsorbant. La coïncidence des isothermes dans la zone d'adsorption est tout à fait satisfaisante. Toutefois l'échelle du graphique ne permet pas d'évaluer la zone de petites

valeurs de saturation. C'est la raison pour laquelle les arcs initiaux des isothermes de la vapeur de l'alcool méthylique pour le

quartz, le gel de silice à grosse porosité E, le gel de silice à moyenne porosité K et le gel de silice à porosité fine A ont été représentés à part sur la fig. 14. La coïncidence des isothermes absolues est manifeste.

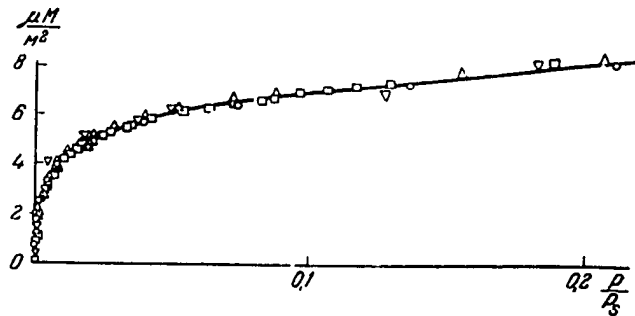


Fig. 14. Arc initial de l'isotherme absolue d'adsorption de la vapeur d'alcool méthylique à 20° sur le quartz (○) le gel de silice E (▽), sur le gel de silice K (△) et le gel de silice A (□)

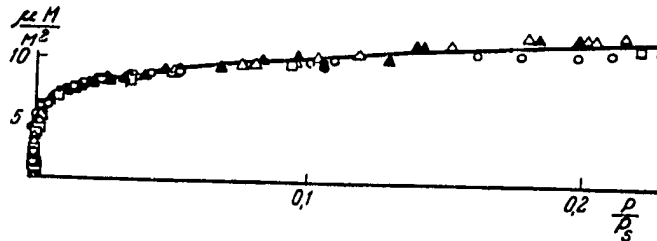


Fig. 15. Arc initial de l'isotherme absolue d'adsorption de la vapeur d'azote à - 195,7° sur le quartz (○), sur le gel de silice K (△) et sur le gel de silice A (□)

On observe des faits analogues pour l'adsorption des vapeurs d'azote sur le quartz, les gels de silice K et A. L'arc initial de l'isotherme absolue d'adsorption relative à ces adsorbants est représenté sur la fig. 15. Ainsi la structure des gels de silice à pores de rayons effectifs de $1,5 \cdot 10^{-7}$ cm. à $4 \cdot 10^{-7}$ cm n'influence pas l'adsorption de l'azote. Ce fait s'explique vraisemblablement

par l'influence capitale des composantes électrostatiques sur l'interaction des molécules adsorbées et la surface du gel de silice, pour lesquelles dans les pores fins on n'observe pas d'exaltation des potentiels d'adsorption.

Chez les molécules apolaires de *n*-heptane, à dimensions plus élevées, la composante des forces de dispersion dans l'interaction d'adsorption joue cette fois un rôle décisif. L'augmentation des potentiels d'adsorption dans les pores fins aboutit, en comparaison avec le gel de silice K à porosité plus grossière, à un fort in-

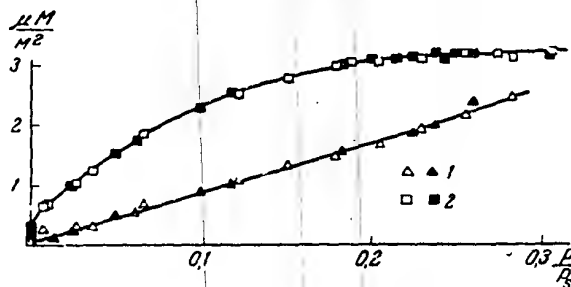


Fig. 16. Arc initial de l'isotherme absolue d'adsorption à 20° pour la vapeur d'heptane normal sur le gel de silice K (Δ) et le gel de silice A (\square)

crément de l'adsorption sur le gel de silice A (porosité fine). La fig. 16 représente les isothermes absolues d'adsorption de la vapeur d'heptane sur les gels de silice K et A. Non seulement l'isotherme du gel de silice A passe au-dessus de l'autre, mais encore elle accuse une montée plus rapide. Ainsi donc dans le cas de l'heptane pour les rayons effectifs des pores des gels de silice de $4 \cdot 10^{-7}$ à $1,5 \cdot 10^{-7}$ cm, on constate l'effet des potentiels d'adsorption superposés.

Les mesures calorimétriques directes des chaleurs différentielles d'adsorption de la vapeur d'alcool méthylique sur le quartz et les gels de silice K et A ont permis de constater la coïncidence (aux erreurs d'expérience près) entre les courbes absolues des chaleurs différentielles d'adsorption dans la même zone de remplissage où l'on avait déjà constaté la coïncidence des isother-

mes absolues. Les résultats de ces expériences sont visibles sur la fig. 17 où l'axe des ordonnées représente les chaleurs différentielles d'adsorption pour le quartz, pour le gel de silice K et A. L'axe des abscisses représente les valeurs absolues d'adsorption en micromolécules-gramme par mètre carré de surface de l'adsorbant.

La surface comprise entre la courbe différentielle et la courbe dessinée en traits interrompus de la chaleur latente de conden-

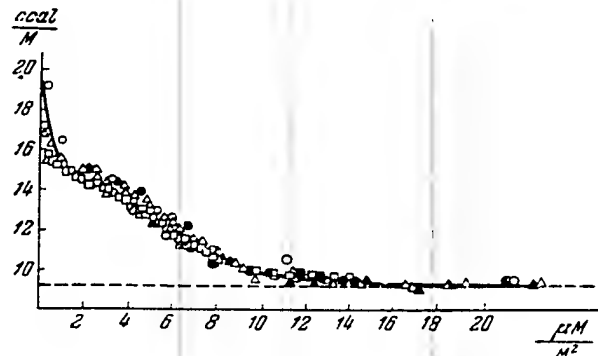


Fig. 17. Courbe absolue de la chaleur différentielle de l'adsorption de la vapeur d'alcool méthylique: sur le quartz (○), sur le gel de silice K (△) et sur le gel de silice A (□)

sation représente la chaleur nette de saturation (par adsorption) par unité de surface de l'adsorbant $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de l'alcool méthylique et correspond à 180 ergs/cm². Si l'on y ajoute l'énergie totale superficielle de l'alcool méthylique, égale à 48 ergs/cm² on obtiendra la chaleur absolue de mouillage (par unité de surface) de l'adsorbant par l'alcool méthylique liquide égale à 228 ergs/cm², en bon accord avec les résultats des mesures directes qui donnent en moyenne 230 ergs/cm².

Un grand travail de recherche concernant les isothermes d'adsorption des vapeurs de l'alcool méthylique sur les gels de silice aluminieux de différentes compositions et structures a été effectué par N. M. Kamakine en étroite collaboration avec notre

laboratoire La fig. 18 représente les isothermes absolues d'adsorption aux différentes pressions relatives pour le quartz, des gels de silice et cinq échantillons de gels de silice alumineux. Un bon accord entre les isothermes absolues dans la zone d'adsorption montre que l'adsorption physique, déterminée par l'interaction des molécules polaires de l'alcool méthylique et des groupes hydroxyles superficiels ou des atomes d'oxygène, est peu influencée par la nature des atomes sous-jacents (de silicium ou

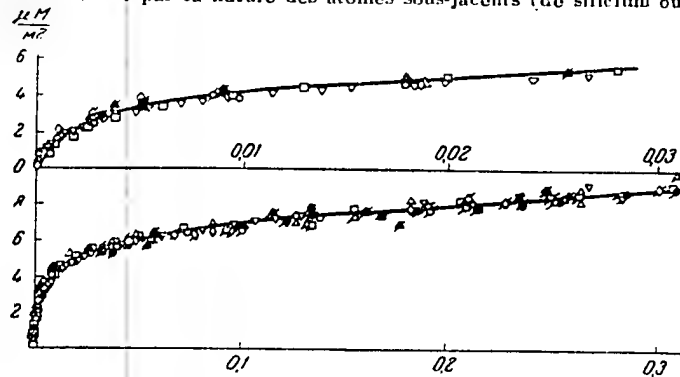


Fig. 18. Arcs initiaux de l'isotherme absolue d'adsorption de la vapeur d'alcool méthylique sur le quartz, sur les gels de silice et sur les gels de silice alumineux

d'aluminium) interchangeables dans la structure des silico-aluminates et possédant les mêmes indices de coordination. Il y a lieu de croire que l'apparition de la liaison hydrogène, dans l'interaction de l'alcool méthylique avec la surface des gels de silice et du quartz, ne produira pas d'effet tant soit peu distinct du cas étudié d'interaction électrostatique entre les molécules polaires et la surface.

Tels sont les principaux résultats de nos recherches sur les propriétés sorbantes des gels de silice de différente structure. Ils ont mis en évidence le rôle de la structure dans l'adsorption des corps à l'état de vapeur, en liaison avec la nature des forces adsorbantes.

Contrairement aux gels de silice et aux adsorbants composés de silico-aluminates, le charbon actif est constitué de carbone — corps apolaire. Il s'ensuit que l'adsorption physique proprement dite même des molécules polaires des corps organiques est due principalement aux forces de dispersion. Les faibles dimensions des micropores dans le charbon actif entraînent d'une part un effet très net d'exaltation des potentiels d'adsorption. D'autre part, dans le cas des charbons actifs à grosse porosité, lorsque les dimensions des micropores approchent les valeurs caractéristiques des pores transitoires, ou lorsque le charbon est entièrement dénué de pores, on ne note pas d'effet appréciable de l'exaltation des potentiels d'adsorption. Il s'ensuit que l'influence de la structure sur l'adsorption est plus prononcée chez les charbons actifs.

Ce problème intéressant a été minutieusement étudié dans notre laboratoire. Nos résultats ont permis de réaliser de nouveaux progrès dans la théorie potentielle de l'adsorption des corps gazeux et des vapeurs où le principal rôle a été assigné à la structure de l'adsorbant. Les études expérimentales dans cette voie ont été effectuées principalement par E. D. Zavérina.

Pour nos expériences, nous disposons d'échantillons de charbons actifs obtenus par activation progressive à l'aide de gaz de différents corps organiques carbonisés (sucre, résine phénolique et goudron de bois), ainsi que de préparations de carbone hautement dispersées et pratiquement dénuées de pores (par exemple, de noirs de fumée thermiquement traités sous forme de particules sphériques). Quelques séries d'échantillons de charbons soumis à l'activation progressive ont été obtenus par décomposition thermique des substances organiques traitées en présence d'additions d'activants minéraux. De cette manière nos charbons actifs ont constitué une gamme d'adsorbants obtenus par différentes méthodes et variant régulièrement de la porosité la plus fine jusqu'à la porosité limite maxima.

Les études détaillées sur les isothermes d'adsorption des corps à l'état de vapeur ont permis de calculer la courbe dite caractéristique qui, dans la théorie potentielle de l'adsorption, sert de caractéristique principale au champ des forces adsorbantes. Cette courbe représente sous une forme intégrale la distribution

des volumes remplis de l'espace adsorbant en fonction des potentiels d'adsorption. Autrement dit, cette courbe est l'analogue de la fonction potentielle qui relie l'énergie potentielle d'adsorption à la distance de la surface de l'adsorbant.

Comme les forces de dispersion ne dépendent pas de la température on observe un bon accord entre les courbes caractéristiques calculées aux différentes températures pour le système considéré adsorbant-vapeur d'après les isothermes d'adsorption des vapeurs. Autrement dit, la courbe caractéristique est indépendante de la température. Les courbes caractéristiques des différentes vapeurs se déduisent les unes des autres par affinité. Le coefficient d'affinité, égal au rapport constant des potentiels d'adsorption (à égalité de remplissage du volume de l'espace adsorbant), exprime l'influence exercée par la nature de la vapeur sur la caractéristique.

Pour les charbons moyennement activés à micropores relativement fins, l'effet de l'incrément des potentiels d'adsorption influe sur la forme de l'équation de la courbe caractéristique, qui s'exprime sous la forme:

$$W = W_0 e^{-kz}, \quad (1)$$

où W représente le volume rempli et W_0 le volume limite de l'espace d'adsorption; z — le potentiel d'adsorption et k — le paramètre de la fonction de distribution des potentiels d'adsorption, fonction des dimensions des micropores du charbon. Cette équation a été établie théoriquement par L. V. Radouchkévitch.

Nous avons classé dans le premier type structural les charbons actifs, pour lesquels l'équation caractéristique est exprimée par la formule (1). Etant donné qu'en raison de la compression dans le champ des forces adsorbantes la vapeur adsorbée se condense presque totalement, on peut exprimer l'espace adsorbant rempli W par le produit de l'adsorption, a et du volume moléculaire V de l'adsorbé à l'état liquide. D'autre part, d'après Polanyi le potentiel d'adsorption peut être exprimé en fonction de la pression relative d'équilibre de la vapeur P/P_s :

$$z = RT \ln P_s / P. \quad (2)$$

Utilisant ces relations et tenant compte de l'afinité des courbes caractéristiques des différentes vapeurs, on obtient facilement à partir de l'équation caractéristique (1), l'équation de l'isotherme d'adsorption pour toute substance à l'état de vapeur sur le charbon actif du premier type structural.

$$a = \frac{W_0}{V} e^{-B \frac{T^2}{\theta^2} (\lg P_r/P_s)^2} \quad (3)$$

On peut constater avec une approximation suffisante que le volume limite de l'espace d'adsorption W_0 ne dépend pas de la nature de la vapeur.

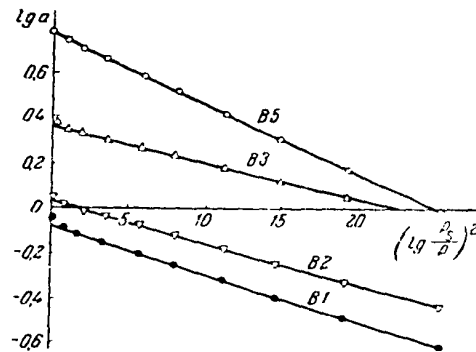


Fig. 19. Forme linéarisée de l'équation de l'isotherme d'adsorption de la vapeur de benzène à 20° sur les charbons actifs de sucre (du premier type structural)

Les constantes de l'équation W_0 et B correspondent à une vapeur-étalon, généralement au benzène et sont évaluées à partir de l'isotherme d'adsorption expérimentale de la vapeur de ce corps. En prenant les logarithmes des deux membres, on linéarise l'équation de l'isotherme d'adsorption (3). La fig. 19 renseigne sur l'applicabilité de cette équation dans un large intervalle des pressions relatives de $1 \cdot 10^{-5}$ à 0,4 à une série de

charbons actifs de sucre obtenus par activation progressive, la partie consommée atteignant 50%.

Les deux constantes M_0 et B de l'équation (3) dépendent de la structure du charbon. Le volume-limite de l'espace adsorbant coïncide pratiquement avec le volume des micropores du charbon qui se remplissent complètement par adsorption proprement dite. La constante B dépend des dimensions des micropores. Plus ils sont fins, plus la constante B sera réduite et plus la montée de

la courbe isothermique dans le domaine des faibles pressions relatives sera accusée.

La fig. 20 montre les courbes différentielles calculées d'après les branches de désorption des isothermes relatives à la vapeur d'eau. Ces courbes représentent la distribution des volumes des pores d'après leur rayon effectif pour trois charbons de sucre obtenus par activation progressive où de 23 à 48% de carbone ont été consommés. Ces courbes montrent clairement que les dimensions des micropores augmentent à mesure que progresse l'activation du charbon. Le tableau permet de confronter les valeurs des constantes B de l'équation de l'isotherme d'adsorption et les rayons des pores r , qui correspondent aux maxima des courbes de distribution.

Ainsi, la valeur de la constante B qui définit la forme de l'isotherme d'adsorption est liée aux dimensions des micropores du charbon actif. Il va de soi que les isothermes absolues d'adsorption des vapeurs pour les charbons actifs du premier type structural à micropores de différentes grandeurs ne peuvent pas coïncider, car la structure du charbon influe sur la courbure des isothermes, tout particulièrement dans leur partie initiale.

Les charbons activés à partie consommée généralement supérieure à 75% entrent dans le deuxième type structural. Les mi-

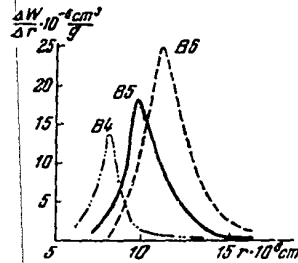


Fig. 20. Courbes différentielles de la distribution des pores d'après leur rayon effectif pour des charbons actifs de sucre obtenus par activation progressive

Tableau

Charbons	W_0 , cm ³ g	$B \cdot 10^4$	$r \cdot 10^4$ cm ²
B4	0,305	0,55	13
B5	0,520	0,89	15
B6	0,553	0,99	17

* Après correction tenant compte de l'épaisseur de la pellicule adsorbée.

cropores de ces charbons sont plus grands et par leurs dimensions proches des pores transitoires. Dans plusieurs cas ils se sont même transformés par activation en pores transitoires. L'effet de l'incrément des potentiels d'adsorption dans de tels pores devient pratiquement insignifiant. C'est pourquoi le deuxième type structural est propre non seulement aux charbons actifs à très grands pores, mais encore aux dérivés de carbone non poreux et hautement dispersés comme, par exemple, les noirs de fumée à particules sphériques. Dans les deux cas la courbure de la surface n'exerce plus d'influence sur l'adsorption.

L'équation caractéristique pour le charbon actif du deuxième type structural se présente sous la forme

$$W = W_0 e^{mu} \quad (4)$$

W_0 représente encore le volume limite de l'espace d'adsorption et m est le paramètre de la fonction de distribution des potentiels d'adsorption. Par une voie analogue à celle que nous avons exposée on obtient l'équation de l'isotherme d'adsorption pour toute substance à l'état de vapeur sur des charbons actifs du deuxième type structural.

$$a = \frac{W_0}{V} e^{-A - \frac{T}{B} \lg P/P_0} \quad (5)$$

Cette équation est applicable à un large intervalle de pressions relatives d'équilibre aussi bien pour les charbons actifs à grands pores, que pour préparations non poreuses de carbone.

La fig. 21 met en relief les différences de formes entre les courbes caractéristiques des charbons actifs du premier et du deuxième type structural. Dans le charbon du premier type, à la majeure partie du volume limite de l'espace d'adsorption, correspondent des valeurs accrues des potentiels d'adsorption. La fig. 22 représente les isothermes d'adsorption de la vapeur du benzène

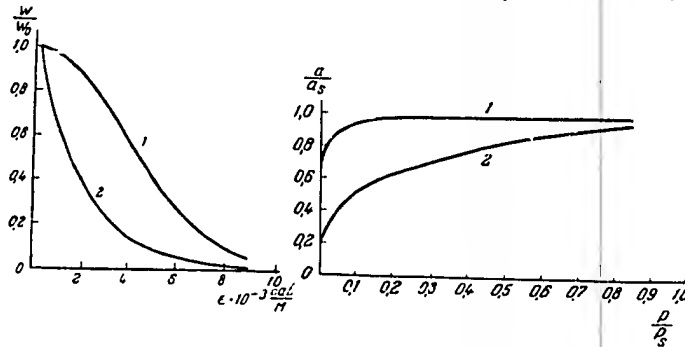


Fig. 21. Courbes caractéristiques pour des charbons actifs du premier et du deuxième types structuraux

Fig. 22. Isothermes d'adsorption de la vapeur de benzène sur les charbons actifs du premier et du deuxième types structuraux

($\beta \approx 1$) qui se rapportent à ces courbes caractéristiques. L'isotherme du charbon du premier type structural est caractérisée par un incrément notable des valeurs d'adsorption dans la zone des basses pressions relatives. Il s'ensuit que la limite d'adsorption est pratiquement atteinte à la pression relative 0, 2. L'isotherme du charbon du deuxième type structural accuse une augmentation progressive de l'adsorption dans l'intervalle entier des pressions relatives.

La forme de l'isotherme d'adsorption pour les adsorbants du deuxième type structural dépend de la constante A de l'équation. L'étude des isothermes d'adsorption de la vapeur de benzène sur des charbons actifs à grands pores et sur des échantillons de noirs de fumée non poreux, a donné pour A des valeurs voisines

de $4 \cdot 10^{-3}$. Ce chiffre assure automatiquement un bon accord entre les isothermes absolues d'adsorption, fait confirmé par l'expérience. Cette conclusion est également valable pour l'adsorption physique des solutés. A titre d'exemple, la fig. 23 représente juxtaposées (par modification de l'échelle de l'axe des ordonnées), les isothermes d'adsorption du phénol à partir de solutions

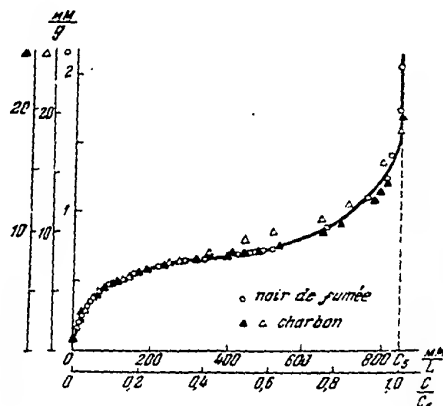


Fig. 23. Isothermes d'adsorption du phénol à partir des solutions aqueuses sur le noir de fumée (O) et sur des charbons actifs de sucre à grands pores (Δ).

aqueuses sur deux variétés de charbons à grands pores et sur du noir de fumée; les mesures ont été effectuées par K. Krassilnikov. Dans la zone d'adsorption (avant séparation en deux couches par capillarité, processus analogue à la condensation capillaire) tous les points observés se placent sur une même isotherme. Il va de soi que le rapport des échelles sur l'axe des ordonnées est égal au rapport des surfaces spécifiques des adsorbants étudiés.

Les équations des isothermes d'adsorption des charbons actifs du premier et du deuxième types structureaux traduisent l'influence sur l'adsorption de la nature des vapeurs; cette influen-

se trouve son expression dans les constantes de l'adsorbé, à savoir le volume moléculaire du liquide V , la pression de la vapeur saturée P_s et le coefficient d'affinité B . En partant de notions théoriques approchées, D. Timoféev a démontré que le coefficient d'affinité est proportionnel au volume moléculaire du corps. En remplaçant β dans les équations des isothermes (3) et (5) par les volumes moléculaires V , on obtient les équations approchées des isothermes d'adsorption pour tout corps à l'état de vapeur. Pour pouvoir les appliquer, il faut connaître deux constantes physiques du corps: son volume moléculaire à l'état

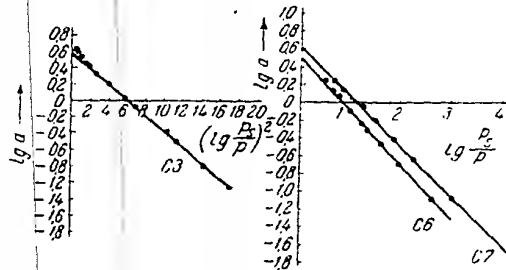


Fig. 24. Isothermes linéarisées d'adsorption de la vapeur de benzène à 20° d'après l'équation (3) sur le gel de silice à fine porosité C3 et d'après l'équation (5) sur des gels de silice à grande porosité C6 et C7.

liquide et la pression de sa vapeur saturée à la température de l'expérience. Comme nous l'avons déjà signalé plus haut, les constantes W_0 et B^1 ou W_0' et A' qui dépendent de la structure de l'adsorbant, sont généralement déterminées par l'isotherme de l'adsorption d'une vapeur-étalon, celle de benzène par exemple. C'est par cette voie qu'a été résolu quantitativement (et d'une façon approchée) le problème de la relation entre la capacité d'adsorption et les propriétés physiques des corps à l'état de vapeur.

Les notions exposées ci-dessus sur les types structuraux-limites sont également applicables aux gels de silice dans le cas d'adsorption des vapeurs organiques, où le rôle déterminant dans l'interaction est vraisemblablement joué par les forces de

dispersion. La partie gauche de la fig. 24 représente sous sa forme linéarisée l'isotherme d'adsorption de la vapeur de benzène sur un gel de silice à fine porosité, conformément à l'équation d'isotherme pour des adsorbants du premier type structural. La partie droite de la fig. 24 représente les isothermes des gels de silice à grande porosité considérés comme adsorbants du deuxième type structural.

Ainsi, la structure des adsorbants peut exercer une influence considérable sur le phénomène d'adsorption. Son rôle toutefois ne se manifeste que dans les cas où dans les interactions d'adsorption prédominent les forces dispersives.

Les équations caractéristiques des charbons actifs de différents types structuraux vérifiées expérimentalement (1) et (4) permettent d'obtenir les isothermes d'adsorption des corps gazeux. Etudions brièvement la solution de ce problème sur l'exemple d'un charbon actif du premier type structural.

Comme dans le cas des vapeurs, pour passer de l'équation caractéristique de la courbe I à l'équation de l'isotherme d'adsorption, il faut exprimer la capacité remplie de l'espace d'adsorption W en fonction de la valeur de l'adsorption a et le potentiel d'adsorption E en fonction de la pression d'équilibre P . On peut utiliser à cet effet le calcul approché de Berenyi où le volume moléculaire moyen du gaz dans la couche adsorbée est pris égal à la constante b de l'équation de Van-der-Waals exprimée en unités adéquates. On aura alors:

$$W = a \cdot b, \quad (6)$$

$$z = 4.57T \lg \frac{31.4T}{b \cdot P}. \quad (7)$$

En admettant cela, l'équation de l'isotherme d'adsorption pour tout gaz se présente sous la forme:

$$a = \frac{W}{b} e^{-20.5T \frac{T_0}{2T} \left(\lg \frac{31.4T}{b \cdot P} \right)^2}. \quad (8)$$

La fig. 25 montre l'applicabilité de l'équation linéarisée dans un large intervalle de pressions d'équilibre à l'adsorption d'éthylène sur les charbons actifs de sucre qui appartiennent au premier type structural.

L'étude de l'adsorbabilité des gaz présente un intérêt considérable en vue de la séparation de leurs mélanges par les méthodes d'adsorption. La séparation des hydrocarbures individuels à partir des gaz de pétrole et des gaz des fours à coke revêt un grand intérêt pratique.

Cependant, l'adsorption simultanée de gaz en état d'équilibre est peu connue. Ce problème a été étudié dans notre laboratoire

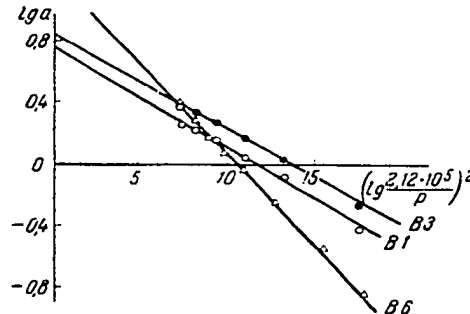


Fig. 25. Isothermes d'adsorption linéarisées de l'éthylène à 20° d'après l'équation (3) sur charbons actifs de sucre du premier type structural

par B. Behring et N. Sierpinski qui ont élaboré une méthode expérimentale de haute précision.

La méthode servant à mesurer l'adsorption simultanée des mélanges binaires de gaz est fondée sur le principe suivant: chaque composant mesuré par la méthode volumétrique était introduit dans l'espace libre au-dessus de l'adsorbant. Après avoir atteint, au cours de l'adsorption, l'état d'équilibre (accélééré en faisant circuler le mélange gazeux par une pompe en verre), on mesurait la pression totale d'équilibre ainsi que la composition de la phase gazeuse en équilibre. La composition des gaz était déterminée à l'aide d'un appareil spécialement étudié dont le principe est basé sur la relation entre le coefficient de conductibilité thermique du mélange gazeux, sa pression et sa composition. La construction de l'appareil et sa partie électrique

permettaient de mesurer à 0,1% près la composition, en fractions moléculaires, de la phase gazeuse, dans toute la gamme des concentrations des mélanges binaires de vapeurs dont les poids moléculaires différaient d'environ 50%.

L'appareil décrit ci-dessus a permis d'étudier en détail l'adsorption simultanée de l'éthylène et du gaz carbonique à 25°C,

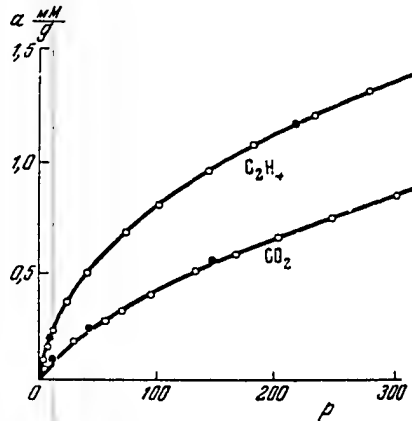


Fig. 26. Isothermes d'adsorption de l'éthylène et du gaz carbonique à 25°

ainsi que celle à 25° et à 7° C de l'éthylène et du propylène sur du charbon actif.

En concluant nous citerons quelques résultats obtenus avec le premier mélange.

Les différences d'adsorbabilité des composants individuels découlent des isothermes représentées sur la fig. 26. Ces différences relativement faibles suffisent pour que chacun des deux composants soit différemment adsorbé à partir du mélange. La fig. 27 montre la relation entre l'adsorption d'éthylène et sa pression partielle en présence d'acide carbonique pour différentes valeurs constantes de la pression partielle du gaz carbonique; sa présence

dans le mélange influe relativement peu sur la valeur absolue de l'adsorption et sur la forme de l'isotherme d'adsorption de l'éthylène.

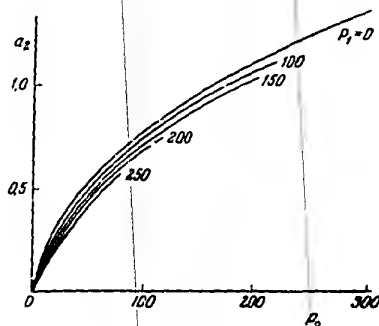


Fig. 27. Isothermes d'adsorption de l'éthylène à 25° et (sous pressions partielles variables) du gaz carbonique en phase gazeuse en équilibre

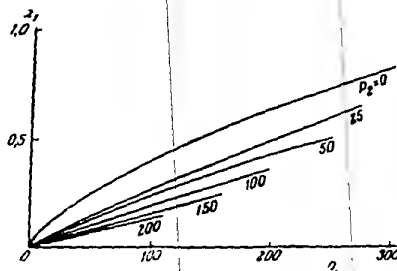


Fig. 28. Isothermes d'adsorption du gaz carbonique à 25° et (sous pressions partielles variables) de l'éthylène en phase gazeuse en équilibre

On obtiendra de tout autres résultats si l'on étudie l'influence de l'éthylène sur l'adsorption du gaz carbonique lorsque la teneur d'éthylène dans le mélange gazeux en équilibre sera constant.

te (fig. 28). Même de faibles concentrations d'éthylène répriment fortement l'adsorption du gaz carbonique et «rectifient» l'isotherme d'adsorption. On peut expliquer ce phénomène par le

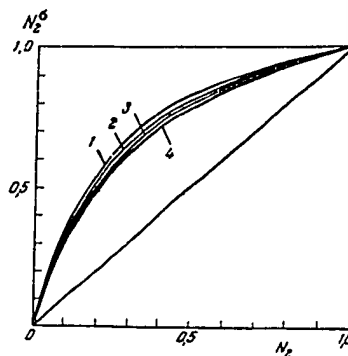


Fig. 29. Représentation graphique de l'adsorption sélective de l'éthylène sur des charbons actifs à 25° à partir d'un mélange contenant du gaz carbonique, sous pression totale de: 50 mm (courbe 1); 100 mm (courbe 2); 200 mm (courbe 3) et 300 mm (courbe 4)

fait que les molécules d'éthylène adsorbées dans les zones les plus actives rendent plus homogène la surface accessible à l'adsorption du gaz carbonique.

L'influence réciproque des composants d'un mélange gazeux sur leur adsorbabilité que l'on vient d'étudier, entraîne par comparaison avec la phase gazeuse l'enrichissement de la phase adsorbée en éthylène.

Ce phénomène peut, de toute évidence, servir à la séparation par adsorption des composants d'un tel mélange.

L'enrichissement de la phase adsorbée en éthylène est particulièrement évidente sur la fig. 29 dont l'axe des abscisses représente les fractions moléculaires d'éthylène dans la phase

gazeuse et l'axe des ordonnées — sa fraction moléculaire dans la phase adsorbée. Dans le cas de l'adsorption non sélective r aurait obtenu la première bissectrice.

Au point de vue qualitatif on obtient les mêmes résultats pour le système propylène-éthylène où le propylène est le composant le plus adsorbable.

Tels sont, brièvement exposés, les principaux résultats des recherches exécutées dans notre laboratoire au cours de ces dernières années.

Я. И. ГЕРАСИМОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ВОЛЬФРАМАТОВ ДВУВАЛЕНТНЫХ
МЕТАЛЛОВ

Y. I. GUÉRASSIMOV

PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES
DES TUNGSTATES
DES MÉTAUX BIVALENTS

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТОВ ДВУВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. ВВЕДЕНИЕ

Свободная энергия образования окислов большого числа элементов может быть вычислена из многочисленных данных по равновесию окислов с газами или из термодинамических данных с использованием третьего закона термодинамики. Незнученными, с этой точки зрения, остаются лишь окислы редких металлов и наиболее устойчивые окислы. То же можно сказать о сульфидов.

Термодинамические свойства кислородных солей и смешанных окислов, наоборот, остаются почти незнученными. В этой области следует указать на систематические исследования Шенка и его сотрудников [1] о влиянии примесей различных окислов на восстановление окислов железа окисью углерода. Аналогичные исследования смесей сульфидов проведены также Шенком [2], смесей $\text{FeS} + \text{Cu}_2\text{S}$ — X. К. Алегисином и Е. Ф. Танкиной [3], $\text{FeS} + \text{S}$ — А. Ф. Канустинским и С. П. Шаровым [4]. Между тем, солеобразные и смешанные окислы широко распространены в природе, и термодинамические характеристики их были бы полезны для расчета существующих и возможных металлургических процессов. Это прикладная сторона проблемы. С другой стороны, развитие общей химии требует установления связи между термодинамическими свойствами кристаллических решеток и их

структурой, т. е. ядерными расстояниями, зарядами и поляризуемостью ионов и т. д. Поиски подобных закономерностей требуют наличия большого числа данных, которые относятся бы к группам подобных соединений с близкой кристаллической структурой, отличающихся друг от друга ядерными расстояниями и поляризуемостью ионов.

Указанные выше исследования в большей части выполнены недостаточно точными методами, в частности, результаты, полученные Шенком, искажены влиянием термодиффузии. Однако эти работы показали, что подобные исследования, даже не будучи прецизионными, дают ценный материал, позволяющий судить о наличии тех или иных фаз в изучаемых системах и о протяженности их областей существования. Изучение диаграммы состав — константа равновесия является одним из методов физико-химического анализа, особенно удобным в применении к тугоплавким окисным системам.

Исходя из этих соображений, мы предприняли исследование равновесия с водородом ряда вольфраматов и молибдатов двухвалентных металлов. Планом было намечено исследование вольфраматов и молибдатов кальция, магния, элементов переходного типа периодической системы элементов Д. И. Менделеева и некоторых более тяжелых элементов. В настоящей статье дан обзор результатов, полученных до сих пор автором в сотрудничестве с Т. Н. Реахинной, Ю. П. Симановым и В. А. Морозовой (см. опубликованные статьи [5—7]). Нам известно только одно исследование по равновесию вольфраматов, а именно: работа Рабес и Шенка [8], в которой изучались реакции $\text{Ag}_2\text{WO}_4 + \text{CO}$, $\text{CoWO}_4 + \text{Co}$ и $\text{NiWO}_4 + \text{CO}$. В этой работе основное внимание уделяется фазовым соотношениям, но не установлению величин констант равновесия.

II. МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ И АППАРАТУРА

Мы пользовались циркуляционным методом, который позволяет избежать влияния термической диффузии и в то же время несколько ускоряет достижение равновесия. Циркуляция газа в системе осуществлялась с помощью циркуляционного насоса двойного действия с клапанами, расположенными

таким образом, что движение газа происходит в одном и том же направлении при движении поршня вверх и вниз. Подобный насос перекачивает в час 4—5 литров газа; такая скорость движения газа при наличии выводного капилляра может вносить уничтожить влияние термической диффузии.

Наша установка, изображенная на рис. 1, использует метод Сент-Клер Девилля и близка к установкам других авторов, пользовавшихся циркуляционным методом. Для насыщения реакционного пространства парами воды служил папоженный бидистиллированной водой сатуратор 1, помещенный в водяной термостат Гейслера, температура которого могла быть задана в интервале $+5 \text{ } ^\circ\text{C}$ до $+50 \text{ } ^\circ\text{C}$ с точностью $\pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$. Подложка Π с исследуемым препаратом помещалась в реакционную кварцевую трубку А, которая находилась в платиновой печи В, температура которой в течение опыта держалась с точностью $\pm 2^\circ$. Для устранения термодиффузии газ из горячей части системы в холодную проходил через капилляр (диаметр 0,5 мм, длина 50 см).

Для вычисления константы равновесия ($K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$) было достаточно, при условии постоянства давления паров воды в системе, измерения общего давления, для чего служил ртутный манометр. С помощью дуны давление измерялось до 0,1 мм ртутного столба.

Для лучшего постоянства температуры воздуха окружающего прибор, что улучшает точность работы, весь циркуляционный контур, за исключением той части кварцевой трубки, которая находилась в печи, помещался в воздушный термостат, температура которого могла задаваться от комнатной до $+50^\circ$ и благодаря ламповому реле, никромовому нагревателю и мощной мешалке могла в течение всего опыта держаться с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Кроме того, наличие воздушного термостата позволяло задавать в системе высокие давления пара H_2O (что особенно важно при измерении высоких констант, порядка 0,5 и больше), а следовательно, большие суммарные давления (для увеличения точности отчета), избегая конденсации паров воды на холодных стенках аппаратуры.

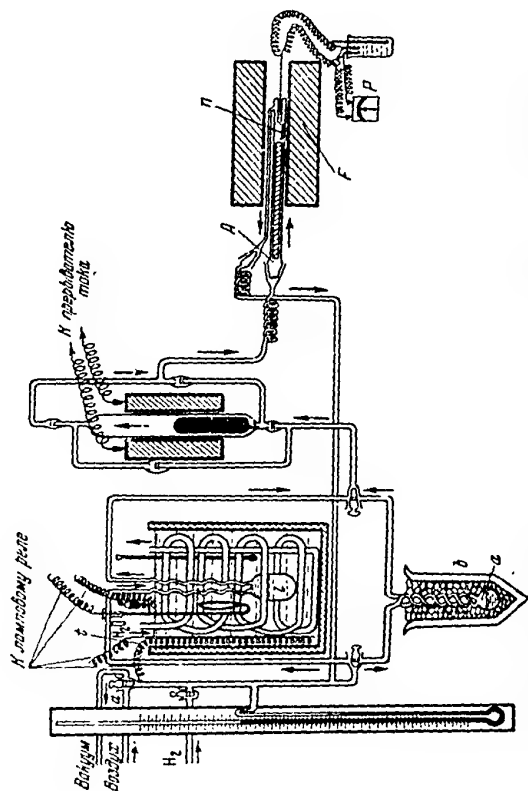


Рис. 1. Схема диффузионной установки для получения изотопов гелия.

Для измерения малых констант имелся также второй сатуратор d , термостатом для которого служил сосуд Дьюара b , заполняемый тающим льдом или охлаждающей смесью. Вся система могла откачиваться через кран a высоковакуумным масляным насосом.

Водород получался электролизом 20%-ного раствора NaOH на никелевых электродах, который перед вводом в систему очищался и осушался. Изучение равновесий производилось как со стороны восстановления (избыток H_2), так и со стороны окисления (избыток паров H_2O). Валовой химический состав препарата, которому соответствовала определенная константа, вычислялся по убыли веса препарата в течение процесса установления равновесия, а фазовый состав определялся рентгенографическим анализом.

Рентгенограммы снимались по методу Дебая; в качестве стандартного вещества бралась медь (иногда KCl). Съемки производились на железном и кобальтовом (реже хромоном) аноде.

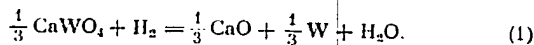
1. Равновесие $\text{CaWO}_4 + \text{H}_2$

Так как некоторые молибдаты и вольфраматы (в частности, Ca и Ba) применяются для изготовления светящихся экранов, то методика получения их хорошо разработана. Вольфрамат натрия, следуя методике Шлемера [9], получали прокаливанием смеси WO_3 и CaCO_3 . WO_3 получался осаждением азотной кислотой из раствора Na_2WO_4 и очищался перекристаллизацией в виде паравольфрамата аммония, а затем вновь осаждался кислотой и прокаливался при $550-600^\circ$. CaCO_3 получался осаждением углекислым аммонием из раствора CaCl_2 , который предварительно очищался частичным окислением щавелевой кислотой. Эквивалентная смесь $\text{CaCO}_3 + \text{WO}_3$ прокаливалась 6-8 часов при $1000-1100^\circ$. Полнота реакции контролировалась путем определения WO_3 в аммиачной и CaO в уксуснокислой вытяжках.

Равновесие $\text{CaWO}_4 + \text{H}_2$ изучалось в интервале $960-1100^\circ$. В табл. 1 приведены результаты отдельных опытов. В графе 5 указано, с какой стороны достигнуто равновесие: о — окис-

сление, в — восстановление, (о — в) — окисление — восстановление, (в — о) — восстановление — окисление.

Изобразив константы равновесия при 1000°, в зависимости от состава (рис. 2), мы убеждаемся в постоянстве константы при падении содержания кислорода от 3,8 до 1,6 атомов О на 1 атом W. Таким образом, восстановление CaWO_4 идет в одну стадию.



Восстановление в одну стадию доказано также рентгенофазовым анализом. Возможные области твердых растворов ограничены небольшим интервалом вблизи чистой соли. Следует предположить, что и при других исследованных температурах, близких к 1000°, картина восстановления остается той же.

Таблица 1

Константы равновесия $\text{CaWO}_4 + \text{H}_2$

п (число атомов О в CaWO_4)	Температура, градусы	Температура сатуратора, градусы	Константа равновесия	Способ достиже- ния равновесия
3,80	1000	0	0,0123	в
3,52	1000	-13	0,012	в
3,202	1000	-21	0,0112	в
3,187	1000	-15	0,0110	в
3,162	1000	-21	0,0122	в — о
2,659	1000	0	0,0103	о
2,333	1000	0	0,0124	в — о
1,902	1000	0	0,0123	о
2,06	1050	0	0,0174	в
1,974	1100	0	0,0223	о — в
2,10	950	0	0,00950	в

На рис. 3 изображена зависимость констант равновесия от температуры в координатах $\lg K - \frac{1}{T}$. Так как линейная зависимость хорошо соблюдается, то можно с помощью метода

наименьших квадратов охватить опытные данные следующим уравнением:

$$\lg K_1 = -\frac{20680}{4,576T} + 1,645 \quad (1)$$

или

$$\Delta Z_1^0 = 20680 - 1,645 \cdot 4,576T. \quad (1a)$$

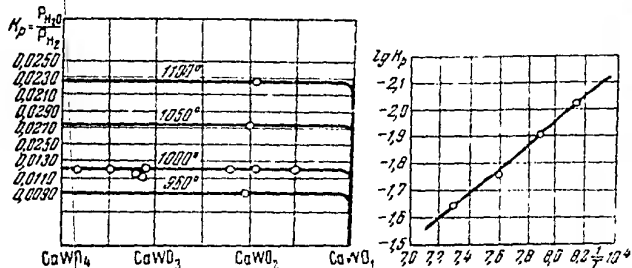


Рис. 2. Зависимость константы установления CaWO_4 водородом от состава твердых фаз

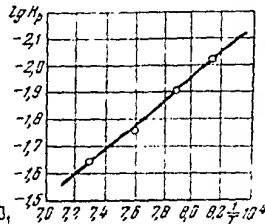
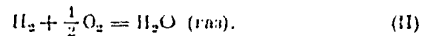


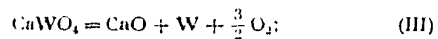
Рис. 3. Зависимость $\lg K_p$ от $1/T$ для реакции $\frac{1}{3}\text{CaWO}_4 + \text{H}_2$

Для реакции образования водородного пара берем уравнение, приводимое Чинменом [10]

$$\Delta Z_2^0 = 59251 + 0,871T \ln T - 0,0475T^2 + \frac{408000}{T} - 6,8085T; \quad (2)$$



Комбинируя величины ΔZ_1^0 и ΔZ_2^0 , получаем для реакции:



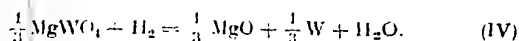
$$\Delta Z_3^0 = 3(\Delta Z_1^0 - \Delta Z_2^0). \quad (3)$$

Значения Z_3^0 помещены в табл. 2 (стр. 98).

2. Равновесие $\text{MgWO}_4 + \text{H}_2$

MgWO_4 готовится путем прокаливания смеси $\text{MgO} + \text{WO}_3$, причем время, необходимое для полного соединения окислов, значительно больше, чем для солей кальция, а именно 15—20 часов при 800° . Данное равновесие изучалось в интервале температур $800\text{—}1000^\circ$. В отличие от вольфрамов кальция, в случае равновесий вольфрамата магния константа равновесия зависит от температуры прокаливания препарата. Устойчивые данные получаются лишь для препаратов MgWO_4 , прокаленных при $1000\text{—}1050^\circ$. Подробнее о метастабильных препаратах см. [7].

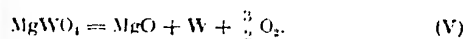
Восстановление идет в одну стадию:



Изобразив зависимость $\lg K_p$ средних значений констант равновесия от $\frac{1}{T}$, мы получаем прямую линию, аналитическое уравнение которой имеет вид:

$$\lg K_p = -\frac{17100}{4575} + 2,016 T. \quad (4)$$

После комбинирования реакции (IV) с (II) получаем ΔZ° — свободные энергии термической диссоциации MgWO_4 , помещенные в табл. 2 (стр. 98). Диссоциация происходит по уравнению



Рентгенографическое исследование продуктов различной степени восстановления (а именно снимались рентгенограммы порошков препаратов: MgWO_4 , $\text{MgWO}_{2,744}$, $\text{MgWO}_{2,19}$ и $\text{MgWO}_{1,169}$) также подтверждает, что восстановление происходит в одну стадию, ибо расчет рентгенограмм этих препаратов показывает, что все они (за исключением исходного MgWO_4) состоят из трех фаз: вольфрамата магния, окиси магния и металлического вольфрама. Об отсутствии в этих смесях твердых

раствором свидетельствует то обстоятельство, что набор межплоскостных расстояний, полученный для чистого MgWO_4 , остается таким же и в других препаратах (см. [7]).

3. Равновесие $\text{CaMoO}_4 + \text{H}_2$ и восстановление MgMoO_4

Молибденовый ангидрид готовился по методу Шлемера из трижды перекристаллизованного $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, а CaMoO_4 — прокаливанием смеси $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ в течение 10—12 часов при 800 — 900° и одного часа при 1000 — 1050° . Было измерено около 50 констант равновесия $\text{CaMoO}_4 + \text{H}_2$ в температурном интервале 800 — 1100°

для препаратов, восстановленных до различной степени.

На рис. 4 опытные данные представлены графически в зависимости от состава препарата. Из рисунка видно, что восстановление молибдата кальция, в отличие от CaWO_4 , протекает в две стадии. Наблюдаемое постепенное изменение константы вдоль изотермы 900° и близ

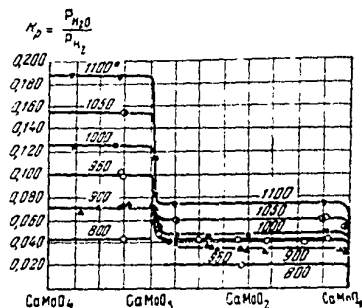


Рис. 4. Зависимость константы восстановления CaMoO_4 водородом от состава твердых фаз

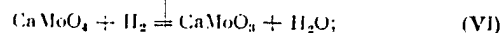
скачка может быть связано с узкой областью существования твердых растворов, но вероятнее, что оно объясняется медленным установлением равновесия при низких температурах при наличии малых количеств одной из фаз.

Таким же путем протекает восстановление MgMoO_4 водородом. Константы равновесия первой стадии восстановления в этом случае слишком велики, чтобы можно было измерить их в нашем приборе с достаточной точностью. Рентгеновский анализ восстановленных препаратов MgMoO_4 , имеющих состав $\text{MgMoO}_{3.60}$ и $\text{MgMoO}_{2.77}$, показал наличие промежуточного

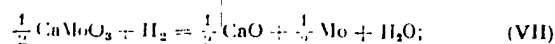
продукта MgMoO_3 , который в первом образце имелся в почти чистом виде. Набор межплоскостных расстояний MgMoO_3 , установленный нами, указывает на низкую симметрию, вероятно моноклиническую, однако данных недостаточно для установления параметров решетки.

Возвращаясь к продуктам восстановления CaMoO_4 . Рентгенофазовому анализу были подвергнуты образцы, имевшие составы CaMoO_4 и $\text{CaMoO}_{2.56}$. В рентгенограмме второго препарата не оказалось линий CaMoO_4 . Найдены линии, отвечающие металлическому молибдену. Гидроксид кальция, получающийся из CaO в процессе изготовления образца для рентгеновского анализа, не найдена, так как она присутствует в количестве меньше 10%. Найдены также ряд линий, повидимому, принадлежащий промежуточному соединению. Распределение этих линий и их интенсивностей подобно таковому для MgMoO_3 . Линий, отвечающих MoO_3 , на рентгенограммах восстановленных молибдатов обнаружить не удалось.

Логарифмические политепмы констант равновесия для двух стадий восстановления CaMoO_4 охватываются следующими уравнениями:

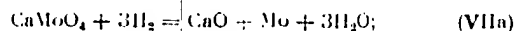


$$\lg K_6 = -\frac{34770}{4,576T} + 1,566; \quad (6)$$



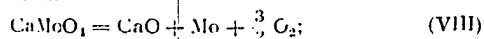
$$\lg K_7 = -\frac{12500}{4,576T} + 0,838. \quad (7)$$

Объединив реакции (VI) и (VII), можно получить уравнение свободной энергии полного восстановления CaMoO_4 :



$$\lg K_{7a} = \lg K_6 + 2 \lg K_7 = -\frac{39770}{4,576T} + 3,242. \quad (7a)$$

Сочетая величины ΔZ_{7n}^0 с величинами ΔZ_2^0 , получаем ΔZ_3^0 — свободные энергии термической диссоциации молибдата калия по уравнению:



$$\Delta Z_3^0 = \Delta Z_{7n}^0 - 3\Delta Z_2^0. \quad (8)$$

См. табл. 2 (стр. 98).

4. Равновесие $\text{MnWO}_4 + \text{H}_2$

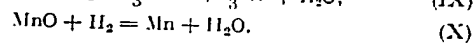
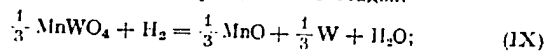
Вольфрамат марганца получался осаждением горячего раствора MnCl_2 эквивалентным количеством раствора Na_2WO_4 . Обе соли предварительно были очищены многократной (3—4 раза) перекристаллизацией из чистых для анализа препаратов. Выпавший бурый осадок $\text{MnWO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ промывался до исчезновения реакции на Cl^- , сушился и прокаливался при 1000—1100°. При прокаливании на воздухе MnWO_4 не окислялся. Для анализа на марганец и вольфрам навеска полученного вольфрамата марганца разлагалась кипящими концентрированными соляной и азотной кислотами. Выпавшая при разложении вольфрамовая кислота отфильтровывалась, промывалась и для определения вольфрама переводилась при помощи аммиака в раствор, из которого повторно осаждалась кислотами, промывалась и после прокаливании при 700—750° взвешивалась в виде WO_3 .

Марганец, оставшийся после разложения вольфрамата в фильтрате в промывных водах, осаждался в виде MnO_2 кипячением раствора с азотной кислотой и хлоратом калия. Выпавшая MnO_2 промывалась и сушилась до постоянного веса при 120°. Проведенный анализ дал для полученного препарата формулу MnWO_4 .

Вычисленные из рентгенограммы препарата MnWO_4 (Fe — анод, в качестве стандарта — Cu) величины межплоскостных расстояний d совпадают с литературными данными, но наши данные относятся к более чистому препарату (литературные данные относятся к минералу) (см. [5]).

Анализ рентгенограмм частично восстановленных препаратов составов $\text{MnW}_{2,491}$ и $\text{MnWO}_{1,0}$ показывает, что первый

препарат состоит из трех фаз: MnWO_4 , W и MnO , а последний содержит только MnO и W. Таким образом, на основании рентгенографических данных и работы Аояма и Ока [11], где доказано, что восстановление MnO до марганца идет в одну стадию, следует ожидать, что полное восстановление MnWO_4 водородом идет в две резко разделенные стадии:

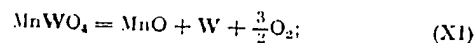


Полученные нами константы равновесия для первой ступени восстановления MnWO_4 водородом (в количестве около 25 при пяти температурах) при каждой данной температуре не зависят от состава препарата; они хорошо укладываются на прямую $\lg K_p - \frac{1}{T}$.

Вычисленное по методу наименьших квадратов уравнение зависимости $\lg K_p$ от $\frac{1}{T}$ имеет вид:

$$\lg K_9 = -\frac{12845}{4,576T} + 1,2590. \quad (9)$$

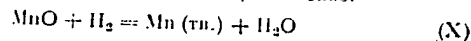
Комбинируя равновесие (IX) с равновесием водяного пара, можно вычислить равновесное давление кислорода для реакции диссоциации вольфрамата марганца



$$\Delta Z_{11}^0 = 3\Delta Z_9^0 - 3\Delta Z_2^0. \quad (11)$$

См. табл. 2 (стр. 98).

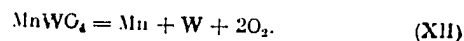
Для второй ступени восстановления, а именно:



константы равновесия, измеренные Аояма и Ока [11], охватываются уравнением:

$$\lg K_{10} = -\frac{38905}{4,575T} + 2,030, \quad (10)$$

пользуясь которым, можно вычислить свободную энергию и теплоту диссоциации вольфрамата марганца на элементы по уравнению



В табл. 2 (стр. 98) приведены значения

$$\Delta Z_{12}^0 = \Delta Z_{11}^0 + \Delta Z_{10}^0 - \Delta Z_2^0. \quad (12)$$

5. Равновесие $\text{FeWO}_4 + \text{H}_2$

а. Приготовление и анализ препарата FeWO_4

Вольфрамат железа получался по методике, предложенной Г. А. Месероном [12]. FeWO_4 получался в виде $\text{FeWO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при смешивании эквивалентных количеств растворов FeSO_4 и Na_2SO_4 . Эти соли были предварительно получены чистыми по Ю. В. Карякину [13]. Осаждение, фильтрование и промывание осадка $\text{FeWO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ проводились в токе водорода. Промытый осадок сушился на воздухе и прокаливался. Прокаливание вольфрамата железа при температуре $750-800^\circ\text{C}$ приводит к его окислению и образованию соединения $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ [14], которое было нами получено. Некоторые рентгенографические данные для этого соединения приведены в [6].

Для получения FeWO_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ прокаливался в вакууме до постоянного веса при температуре $1000-1100^\circ$. Анализ прокаленного при этой температуре препарата согласуется с формулой FeWO_4 .

Кислород в FeWO_4 определялся по убыли в весе подочки с препаратом после полного восстановления его при 1000° в токе водорода. Для анализа на железо и вольфрам навеска полностью восстановленного FeWO_4 разлагалась продолжительным нагреванием с концентрированными HCl и HNO_3 . Выпадавшая при этом вольфрамовая кислота растворялась в аммиаке, снова осаждалась, прокаливалась до WO_3 и взвешивалась. Из фильтрата после разложения определялось железо в виде Fe_2O_3 (точность анализа FeWO_4 около 1%).

б. Интерметаллические соединения $\text{Fe}-\text{W}$

Рентгенограмма продуктов полного восстановления FeWO_4 при 1000° показала отсутствие металлического железа и наличие в них металлического вольфрама и других фаз (очевидно, интерметаллических соединений). В монографии Хангена [14]

приведены указания на существование в системе Fe — W нескольких интерметаллических соединений: Fe_2W , Fe_3W_6 и Fe_3W (см. также [15]).

Выделение получившегося при восстановлении FeWO_4 интерметаллического соединения химическим путем с целью его анализа оказалось невозможным, так как соединения железа с вольфрамом не растворимы в слабых кислотах, в концентрированных же кислотах растворимы как соединения, так и вольфрам. Поэтому для решения вопроса о составе полученного при восстановлении водородом соединения необходимо было использовать рентгенографический метод.

С этой целью из Fe_2O_3 и WO_3 (Fe_2O_3 и WO_3 были получены возможно более чистыми) были приготовлены смеси так, чтобы соотношения Fe и W соответствовали составам: Fe_2W , FeW , Fe_3W_2 . Отвешенные количества Fe_2O_3 и WO_3 тщательно перемешивались и восстанавливались в токе электролитического водорода при температуре, не превышающей 850° (во избежание улетучивания WO_3); затем восстановленные смеси выдерживались в течение 15—20 час. при 1000 — 1100° в вакууме, после чего быстро охлаждались. Рентгенограммы препаратов, полученных таким образом, снимались по методу Дебая на электронной трубке с кобальтовым антикатодом. Каждый образец снимался как в чистом виде, так и со стандартом (Cu).

Во всех случаях получается только одно интерметаллическое соединение состава Fe_3W_6 (результаты хорошо совпадают с данными Магнелли и Вестгрена [15]). Рентгенограмма препарата состава FeW показала наряду с Fe_3W_6 металлический вольфрам. В двух же других препаратах (с валовыми составами Fe_2W и Fe_3W_2) наряду с Fe_3W_6 оказалось металлическое железо. Очевидно, при температурах ниже 1100° образуется только Fe_3W_6 , а другие соединения Fe — W возможно образуются лишь при более высоких температурах.

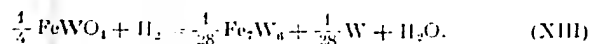
С целью рентгенофазового анализа промежуточных и конечных продуктов восстановления FeWO_4 были сняты указанным выше образом рентгенограммы как исходного вольфрамата железа (FeWO_4), так и продуктов частичного и полного восстановления при 900 — 1000° . Кроме того, была снята рентгено-

грамма $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$. Наши данные близки к литературным [16, 17], но наш препарат представлял собой чистый FeWO_4 , в то время как вышеуказанные литературные данные относятся к минералу фербериту. Поэтому мы нашли полезным, используя свои данные, уточнить приведенные в литературе параметры решетки FeWO_4 (набор межплоскостных расстояний) (см. [6]). Наши были получены: $a = 4,722 \text{ \AA}$, $b = 5,691 \text{ \AA}$; $c = 4,951 \text{ \AA}$.

Была также впервые снята и изучена рентгенограмма соединения $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$. Набор основных межплоскостных расстояний в решетке этого соединения см. [6]. Низкая симметрия решетки и невозможность снять рентгенограмму вращения из-за малой величины кристаллов не позволили нам дать параметры решетки этого соединения.

Были сняты рентгенограммы продуктов восстановления FeWO_4 , а именно: $\text{FeWO}_{2,2}$, $\text{FeWO}_{3,03}$, $\text{FeWO}_{2,60}$ и $\text{FeWO}_{0,59}$. В этих препаратах найдены наряду с исходным FeWO_4 металлический вольфрам ($a = 3,157 \text{ \AA}$; литературные данные [18]: $a = 3,158 \text{ \AA}$) с немного измененной решеткой и Fe_7W_6 (параметры совпадают с параметрами, данными Маттелли и Вестрепом [15] при избытке W). Продукт конечного восстановления состоит из Fe_7W_6 и W. Таким образом, из рентгенографических данных следует, что восстановление вольфрамата железа водородом в вышеуказанном интервале температур идет в одну стадию.

Уравнение реакции восстановления:



в. Исследование равновесия $\text{FeWO}_4 + \text{H}_2$

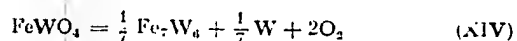
Измерение равновесий вольфрамата железа с водородом при $850-1150^\circ$ подтвердило результаты рентгеновских исследований. Восстановление идет в одну стадию, так как константа равновесия не зависит от состава. Равновесиями не охвачены участки составов $\text{FeWO}_4 - \text{FeWO}_{3,6}$ и $\text{FeWO}_{0,4} - \text{FeWO}_{0,6}$, но так как рентгенограммы продуктов частичного восстановления содержат как исходную, так и конечную фазы, то

нет необходимости в дополнительном измерении констант равновесия на крайних участках. Как правило наши константы при повторном определении отличаются друг от друга не более чем на 1—1,5%.

Опытные данные достаточно точно укладываются на прямую $\lg K_p - \frac{1}{T}$. Применение метода наименьших квадратов позволило дать для зависимости $\lg K_p$ от $\frac{1}{T}$ следующее уравнение:

$$\lg K_{13} = -\frac{9261}{4,576T} + 1,041. \quad (13)$$

Наши опытные константы отклоняются от этого уравнения в среднем на 0,2%. Величины свободной энергии и теплоты диссоциации для реакции



вычислены по уравнению

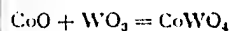
$$\Delta Z_{11}^0 = 4\Delta Z_{13}^0 - 4\Delta Z_2^0. \quad (14)$$

К сожалению, данные по равновесиям недостаточны для вычисления свободной энергии образования FeWO_4 из элементов. Этому препятствует отсутствие до настоящего времени в литературе данных, как по свободным энергиям образования интерметаллического соединения Fe_7W_6 , так и по теплоемкости этого соединения.

6. Равновесие $\text{CoWO}_4 + \text{H}_2$

Приготовление и анализ CoWO_4

Вольфрамат кобальта получался прокаливанием в вакууме CoO и WO_3 , взятых в эквивалентных количествах, сначала при 800°C (15 час.), во избежание улетучивания WO_3 , и затем при 1100 — 1150° (30 час.). Проверка таким образом полученного препарата на содержание WO_3 показала, что реакции



дошла до конца, а отсутствие убедило в весе до и после прокаливания гарантировало отсутствие даже незначительной сублимации WO_3 . Исходные CoO и WO_3 приготовились по возможности чистыми: WO_3 — прокаливанием дважды перекристаллизованного паравольфрамата аммония; CoO — прокаливанием $Co(NO_3)_2$ сначала на воздухе при 800° (при этом получается Co_3O_4), затем в вакууме при 1000° в кобальтовой лодочке. Исходная соль кобальта трижды перекристаллизовывалась из чистой для анализа соли. Химический анализ полученного препарата показал, что ему соответствует формула $CoWO_4$ (точность анализа 1%).

Интерметаллические соединения $Co-W$

Рентгенограмма продуктов полного восстановления $CoWO_4$ при 1100° С показала наличие в них металлического вольфрама и отсутствие металлического кобальта, а также наличие других фаз, по видимому интерметаллических соединений. В литературе [14, 15, 19] указываются соединения Co_3W (Co_7W_2) и Co_7W_8 (CoW). Параметры гексагональной решетки Co_7W_8 изменяются в зависимости от наличия или отсутствия избытка вольфрама по сравнению с формулой соединения [15] (при наличии избытка $a = 4,75 \text{ \AA}$; $c = 25,67 \text{ \AA}$; при отсутствии избытка $a = 4,726 \text{ \AA}$; $c = 25,48 \text{ \AA}$).

Рабес и Шенк (8) на основании измерения констант восстановления при 800° окисью углерода смесей CoO и WO_3 различного состава составили фазовую диаграмму $Co-W-O$ при 860° . По их данным, в системе $Co-W$ существуют следующие интерметаллические соединения: Co_2W , CoW и CoW_3 . Этот вывод из данных по равновесию не был проверен рентгенографически, а из изложенного выше видно, что соединение CoW , по видимому, не существует.

Для выяснения того, какие соединения $Co-W$ образуются при восстановлении смесей окислов водородом при 1100° , были приготовлены и восстановлены водородом при $850-1100^\circ$ смеси $CoO + WO_3$, по соотношению металлов отвечающие формулам Co_2W , Co_7W_8 , CoW и CoW_3 . Рентгенограммы этих

препаратов снимались с кобальтовым антикатодом, как для чистого образца, так и со стандартом (Cu).

Продукт с валовым составом Co_7W_6 является однофазным. Параметры решетки совпали с [15]. Препарат состава Co_2W состоял из двух фаз: Co_3W (наши данные совпали с [19]) и Co_7W_6 . Препарат состава CoW_3 состоял из двух фаз: Co_7W_6 и W; препарат CoW содержал эти же фазы. Таким образом мы не обнаружили в системе Co — W новых фаз, кроме Co_7W_6 и Co_3W .

Помимо рентгенограмм интерметаллических соединений нами были сняты рентгенограммы исходного вольфрамата кобальта и продуктов его полного восстановления при 1103 и 901°. По данным Броха [17] вольфрамат кобальта имеет моноклиническую решетку с параметрами: $a = 4,66 \text{ \AA}$; $b = 5,69 \text{ \AA}$; $c = 4,98 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ$. Данные нашей рентгенограммы CoWO_4 хорошо согласуются с этими параметрами.

Расчет рентгенограмм продуктов полного восстановления при 901 и 1103° показал, что в результате восстановления CoWO_4 в интервале температур 901—1103° С получается интерметаллическое соединение Co_7W_6 и металлический W. Параметры решетки Co_7W_6 : $a = 4,75 \text{ \AA}$; $c = 25,67 \text{ \AA}$ (при избытке W).

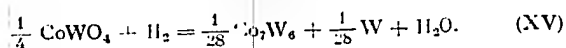
Параметры решетки W: $a = 3,456 \text{ \AA}$ (литературные данные: $a = 3,4586 \text{ \AA}$ [19]).

Нужно отметить, что при преобладании в продуктах восстановления интерметаллического соединения Co_7W_6 имеются следы Co_3W . Видимо, с повышением температуры восстановления количество в продуктах восстановления Co_3W возрастает.

Расчет рентгенограмма, снятой с половины восстановленного при 901° CoWO_4 ($\text{CoWO}_{1,93}$) показал, что в нем содержится как исходная фаза (CoWO_4), так и конечные фазы: Co_7W_6 и W. Других фаз не обнаружено. Те же фазы оказались в препарате $\text{CoWO}_{3,2}$, полученном при частичном восстановлении при 1060°. Таким образом, рентгенографически можно считать доказанным, что восстановление CoWO_4 по-прежнему идет в одну стадию с образованием Co_7W_6 и W.

Исследование равновесия $\text{CoWO}_4 + \text{H}_2$

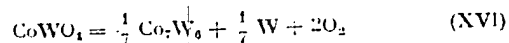
Константы равновесия в интервале 901—1103° не зависят от состава, и восстановление CoWO_4 водородом идет в одну стадию по следующему уравнению:



Применение метода наименьших квадратов позволило дать следующее уравнение зависимости $\lg K_p$ от $\frac{1}{T}$:

$$\lg K_{15} = -\frac{1692,5}{T} + 1,321 = -\frac{7741}{4,575 T} + 1,321. \quad (15)$$

Величины свободной энергии и теплоты реакции диссоциации CoWO_4 на Co_7W_6 , W и O_2 при высоких температурах:



даны в табл. 2 (стр. 98).

7. Равновесие $\text{NiWO}_4 + \text{H}_2$ а. Приготовление и анализ NiWO_4

NiWO_4 приготовлялся двумя способами:

1) Осаждением $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ нормальным вольфрамом калия. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ предварительно перекристаллизовывался два раза из ч. д. а. соли. K_2WO_4 приготовлялся спеканием при красном калении предварительно очищенного (по Карякину) K_2CO_3 и WO_3 . WO_3 получался так же, как при получении CaWO_4 . Осадок NiWO_4 промывался, сушился и прокаливался в муфельной печи при 800—900°.

2) Спеканием в вакууме эквивалентной смеси NiO и WO_3 сначала при 800° (по избеганию улетучивания WO_3) и затем несколько часов при 1000°. NiO получался подобно Co из $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, предварительно очищенного трехкратной перекристаллизацией ч. д. а. соли. Анализ NiWO_4 проводился аналогично CoWO_4 , количество никели определлось осаждением диметилглиоксимом.

Полученные обоими путями препараты были тождественны, имели формулу NiWO_4 (точность анализа 0,5%) и, как показали рентгенографическое исследование, имели одинаковую кристаллическую структуру.

б. Интерметаллические соединения $\text{Ni} - \text{W}$

Для изучения продуктов частичного и полного восстановления нами было проведено рентгенографическое исследование.

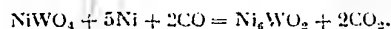
В работе Рабес и Шенка [8] есть указание на существование в системе $\text{Ni} - \text{W}$ двух интерметаллических соединений Ni_6W и NiW . Нами были приготовлены смеси NiO и WO_3 с соотношениями Ni и W , соответствующими этим соединениям, смеси тщательно растирались и восстанавливались в токе электролитического водорода. Однако было обнаружено только одно интерметаллическое соединение: Ni_4W , параметры которого совпадают полностью с параметрами, приведенными в статье Диремана и Харкера [20], где подробно обсуждается это интерметаллическое соединение. Рентгенографическое исследование полностью восстановленного NiWO_4 показало, что конечными продуктами восстановления являются Ni_4W и металлический W .

в. Равновесие $\text{NiWO}_4 + \text{H}_2$

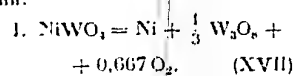
Имеются три отчетливые ступени восстановления, границы которых не установлены с полной достоверностью. Зависимость $\lg K_p$ от $\frac{1}{T}$ для каждой из трех степеней выражается отчетливой прямой линией (рис. 5).

Одним из промежуточных продуктов восстановления является WO_2 . Рентгенограммы частично восстановленных препаратов NiWO_4 указывают на существование еще одной промежуточной фазы, которую нельзя отождествить ни с оксидом никеля, ни с другими оксидами вольфрама. Возможно, что это тот же продукт, что получался у Рабес и Шенка [8] и которо-

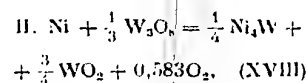
му они приписали формулу Ni_6WO_2 . Этот продукт, как отмечено Рабес и Шенком, получается по реакции:



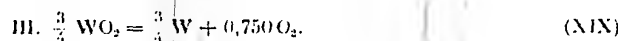
Ввиду того, что фазовый состав продуктов на первой и второй ступенях восстановления нами до конца не выяснен, мы примем для этих стадий одну из возможных схем, близкую к схеме Рабес и Шенка [8], упрощая для предварительного расчета картину тем, что переходы между ступенями принимаются резкими, без участия твердых растворов. Восстановление идет (предположительно) через следующие реакции:



Остаток имеет валовую формулу $\text{NiWO}_{2,667}$.



Остаток — $\text{NiWO}_{1,500}$.



Интерполируем по рис. 5 значения $\lg K_p$ при 1123 и 1273°, для трех ступеней восстановления получаем:

$T = 1123^\circ\text{K}$	$T = 1273^\circ\text{K}$	n
$\lg K_{17} = +0,372;$	$\lg K_{17} = +0,700;$	1,333
$\lg K_{18} = +0,160;$	$\lg K_{18} = +0,232;$	1,167
$\lg K_{19} = -0,317;$	$\lg K_{19} = -0,107;$	1,500

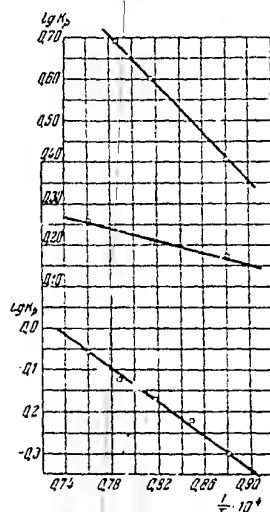
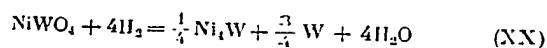


Рис. 5. Зависимость $\lg K_p$ от $1/T$ для трех ступеней восстановления NiWO_4 водородом

Так как опытные величины $\lg K_p = \lg \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$, то для вычисления величины $\lg K_p$, характеризующих процесс полного восстановления в одну стадию (I—II—III), необходимо сложить величины $\lg K_p$ для всех стадий, умножив каждую из них предварительно на n — число молей H_2 или грамм-атомов кислорода, отнятых у вольфрамата в данной стадии восстановления

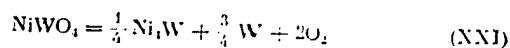


$$\lg K_{20} = 1,333 \lg K_1 + 1,167 \lg K_{18} + 1,500 \lg K_{10}$$

$$\lg K_{20} = 0,207 (1073^\circ K); \lg K_{20} = 1,043 (1273^\circ K)$$

Для перехода от свободных энергий и теплоты восстановления к свободным энергиям и теплоте диссоциации складываем полученные выше величины ΔZ_{20}^0 и ΔH_{20}^0 с соответствующими величинами для реакции (II) по уравнению (2).

Для реакции



получаем величины, приводимые в табл. 2.

Таблица 2

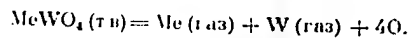
Свободные энергии и тепловые эффекты диссоциации вольфраматов

t°	$CaMoO_4$ ΔZ_8^0	$MgWO_4$ ΔZ_5^0	$CaWO_4$ ΔZ_3^0	$MnWO_4$ до MnO ΔZ_{11}^0	$MnWO_4$ до Mn ΔZ_{12}^0	$FeWO_4$ ΔZ_{14}^0	$CoWO_4$ ΔZ_{16}^0	$NiWO_4$ ΔZ_{20}^0
800	158 910	157 000	173 200	—	—	197 130	185 560	—
900	153 460	150 270	166 930	—	—	—	—	176 780
960	—	—	—	146 230	216 650	—	—	—
970	—	145 620	—	—	—	—	—	—
1000	147 910	143 320	160 670	143 930	213 470	182 680	170 080	163 850
1050	—	—	—	141 040	209 420	—	—	—
1100	142 400	136 650	154 360	138 170	206 550	—	—	—
1200	—	—	—	—	—	168 030	154 400	—
ΔH_7^0	222 460	233 900	224 700	217 410	315 940	274 800	263 700	280 000

III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

При изложении результатов для отдельных вольфрамов были проведены возможные в каждом отдельном случае расчеты свободных энергий и тепловых эффектов реакций диссоциации изученных солей. Во всех случаях нахождение стандартных численных значений указанных характеристик для 25° в настоящее время невозможно из-за отсутствия данных для теплоемкостей вольфрамов и молибдатов в широком интервале температур. В данной главе будут приведены результаты расчетов величин атомной энергии образования кристаллической решетки изученных солей и энтропии образования этих солей из атомных газов (по Кирееву) при высоких температурах. Возможность таких расчетов связана с наличием в литературе достаточного числа данных по теплоемкостям и теплотам превращения продуктов полного восстановления солей; эти данные позволяют пересчитать свойства почти всех продуктов реакции от стандартных температур к температурам опыта ($800-1200^\circ$). Однако здесь возникают затруднения с интерметаллическими соединениями Fe_7W_6 , Co_7W_6 и Ni_4W , так как для нахождения свободной энергии и теплового эффекта образования этих соединений нет достаточных исходных данных.

Можно предполагать, что величины эти величины, и, пренебрегая ими, вычислить в первом приближении искомые величины ΔH_{1273}° и ΔS_{1273}° при одной температуре в изученном интервале, например при 1000° для реакций



ΔH_{1273}° — это, очевидно, атомная энергия образования кристаллической решетки; ΔS_{1273}° — энтропия разложения соединения на атомные газы, по В. А. Кирееву [21].

Для выполнения намеченной цели были вычислены теплоемкостями (по отношению к стандартному состоянию) твердых MgO , CaO , MnO , газообразных Mg и Ca , газообразных O_2 и O , твердых и газообразных металлов Mn , Fe , Co , Ni , W и Mo при 800° , 1000° и 1200° С. Были вычислены также абсолютные энтропии указанных веществ при тех же температурах.

2-й пример

I. $\text{CoWO}_4 = \text{Co(тн)} + \text{W(тн)} + 2\text{O}_2$. $\Delta H_{\text{I}}^0 = 268\,700$
(без учета образования $\text{Co}_2\text{W}_2\text{O}_8$)

II. $\text{Co(тн)} = \text{Co(газ)}$. $\Delta H_{\text{II}}^0 = 89\,875 - 75\,335 = 82\,340$

III. $\text{W(тн)} = \text{W(газ)}$. $\Delta H_{\text{III}}^0 = 214\,870 - 61\,700 - 208\,700$

IV. $2\text{O}_2 = 4\text{O}$. $\Delta H_{\text{IV}}^0 = 239\,930$

I—IV. $\text{CoWO}_4 = \text{Co(газ)} + \text{W(газ)} + 4\text{O}$. $\Delta H_{\text{I—IV}}^0 = 799\,680$

Вычисление ΔS_{1273}^0

I. $\text{MgWO}_4 = \text{MgO(тн)} + \text{W(тн)} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2$. $\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta Z^0}{T} = 71,16$

(из наших опытных данных)

II. $\text{MgO} = \text{Mg(газ)} + \frac{1}{2}\text{O}_2$. $\Delta S^0 = 42,71 + 30,43 - 23,02 = 50,12$

III. $\text{W(тн)} = \text{W(газ)}$. $\Delta S^0 = 48,76 - 17,0 = 31,8$

IV. $2\text{O}_2 = 4\text{O}$. $\Delta S^0 = 4(45,68 - 30,43) = 61,00$

I—IV. $\text{MgWO}_4 = \text{Mg(газ)} + \text{W(газ)} + 4\text{O}$. $\Delta S_{1273}^0 = 214,08$

Таблица 4

Теплота диссоциации и энтропия диссоциации вольфраматов
на атомные доли при 1000°C

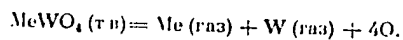
Соль	ΔH_{1273}^0	ΔS_{1273}^0	r , Å натронна	a , Å	Система
CaMoO_4	806 000	201,50	1,06	5,23	Тетраг.
MgWO_4	863 030	214,08	0,78	4,68	Монокл.
CaWO_4	863 040	190,70	1,06	5,2	Тетраг.
MnWO_4	824 880	197,11	0,91	4,84	Монокл.
FeWO_4	814 800	196,54	0,83	4,70	•
CoWO_4	799 680	202,88	0,82	4,66	•
NiWO_4	824 190	210,70	0,78	4,68	•

Величина ΔS_{1273}^0 для всех изученных вольфраматов колеблется в пределах 190—216 э. е., средняя величина равна 203,15. В статье Киреева [21] (табл. 6) приводятся ΔS_{298}^0 для 24 веществ, содержащего шесть атомов в молекуле (окислы и соли),

III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

При изложении результатов для отдельных вольфрамов были проведены возможные в каждом отдельном случае расчеты свободных энергий и тепловых эффектов реакций диссоциации изученных солей. Во всех случаях нахождение стандартных численных значений указанных характеристик для 25° в настоящее время невозможно из-за отсутствия данных для теплоемкостей вольфрамов и молибдатов в широком интервале температур. В данной главе будут приведены результаты расчетов величин атомной энергии образования кристаллической решетки изученных солей и энтропии образования этих солей из атомных газов (по Кирееву) при высоких температурах. Возможность таких расчетов связана с наличием в литературе достаточного числа данных по теплоемкостям и теплотам превращения продуктов полного восстановления солей; эти данные позволяют пересчитать свойства почти всех продуктов реакции от стандартных температур к температурам опыта (800—1200°). Однако здесь возникают затруднения с интерметаллическими соединениями Fe_2W_6 , Co_2W_6 и Ni_4W , так как для нахождения свободной энергии и теплового эффекта образования этих соединений нет достаточных исходных данных.

Можно предполагать, что величины эти невелики, и, пренебрегая ими, вычислить в первом приближении искомые величины ΔH_{1273}° и ΔS_{1273}° при одной температуре в изученном интервале, например при 1000° для реакций



ΔH_{1273}° — это, очевидно, атомная энергия образования кристаллической решетки; ΔS_{1273}° — энтропия разложения соединения на атомные газы, по В. А. Кирееву [21].

Для выполнения намеченной цели были вычислены теплоемкостями (по отношению к стандартному состоянию) твердых MgO , CaO , MnO , газообразных Mg и Ca , газообразных O_2 и O , твердых и газообразных металлов Mn , Fe , Co , Ni , W и Mo при 800°, 1000° и 1200° С. Были вычислены также абсолютные энтропии указанных веществ при тех же температурах.

Необходимые для расчета уравнения теплоемкости и величины теплот превращения и возгонки были взяты из книги Э. В. Бригге, А. Ф. Капустинского и др. [22]. Уравнение теплоемкости MnO взято из сводки М. де Кей Томпсона [23]. Теплоемкости газообразных металлов приняты равными 4,962. В табл. 3 дана сводка вычисленных нами теплосодержаний (относительно стандартного состояния при 25°) и абсолютных энтропий. Расчет неких величин ΔH_{1273}^a и ΔS_{1273}^a проводился по схеме, которая ясна из приводимых двух примеров. Все величинами, входящие в расчет, относятся к 1000° C = 1273° K.

Таблица 3

Теплосодержания и абсолютная энтропия некоторых веществ при 1273°

Вещество	ΔH_{1273}^{1273} кал/моль	S_{1273}^0 кал/моль град	Вещество	ΔH_{1273}^{1273} кал/моль	S_{1273}^0
MgO (тв) . . .	19 970	23,02	Ni (тв)	7 610	18,07
CaO (тв) . . .	13 350	27,03	Ni (газ)	103 150	50,73
MnO (тв) . . .	12 730	32,5	Mo (тв)	6 470	16,31
Mg (газ) . . .	11 470	42,71	Mo (газ)	160 370	50,67
Ca (газ) . . .	47 460	44,20	W (тв)	6 170	17,0
Mn (β)	8 690	20,11	W (газ)	214 870	48,76
Mn (газ) . . .	74 570	48,70	O ₂	7 780	60,87
Fe (γ)	9 090	18,9	O	63 870	45,68
Fe (газ) . . .	160 540	50,32			
Co (тв)	7 530	17,5			
Co (газ) . . .	89 870	50,09			

Вычисление ΔH_{1273}^a

I-й пример

I. $CaMoO_4 = CaO + Mo(тв) + 1/4 O_2$. $\Delta H_I^0 = 222 460$ (из наших опытных данных)

II. $CaO = Ca(газ) + \frac{1}{2} O_2$. $\Delta H_{II}^0 = 189 700$

III. $Mo(тв) = Mo(газ)$. $\Delta H_{III}^0 = 160 370 - 6472 = 153 900$

IV. $2O_2 = 4O$. $\Delta H_{IV}^0 = 4(63 875 - 3890) = 239 940$

I-IV. $CaMoO_4 = Ca(газ) + Mo(газ) + 4O$. $\Delta H_{1273}^0 = 80 6000$ кал

100

2-й пример

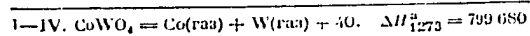
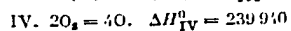
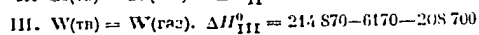
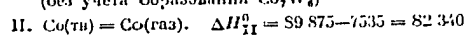
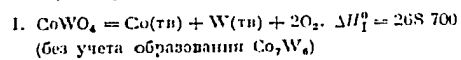
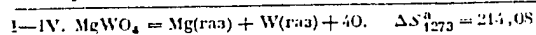
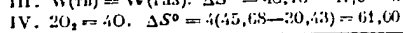
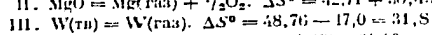
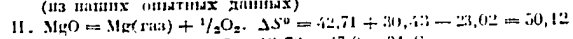
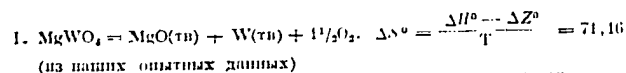
Вычисление ΔS_{1273}^0 

Таблица 4

Теплоты диссоциации и энтропии диссоциации вольфраматов
на атомные газы при 1000°C

Соль	ΔH_{1273}^0	ΔS_{1273}^0	r , Å иона	σ , Å	Система
CaMoO_4	806 000	201,50	1,06	5,23	Тетраг.
MgWO_4	803 030	214,08	0,78	4,68	Монокл.
CaWO_4	863 040	190,70	1,06	5,2	Тетраг.
MnWO_4	824 880	197,11	0,91	4,84	Монокл.
FeWO_4	814 890	196,54	0,83	4,70	"
CoWO_4	799 680	202,88	0,82	4,66	"
NiWO_4	824 190	216,70	0,78	4,68	"

Величина ΔS_{1273}^0 для всех изученных вольфраматов колеблется в пределах 190—216 э. е., средняя величина равна 203,15. В статье Киреева [21] (табл. 6) приводятся ΔS_{298}^0 для 21 вещества, содержащего шесть атомов в молекуле (окислы и соли),

значение ΔS_{298}^a для них колеблется в пределах 192,9—217,3 е. е., то есть в тех же пределах (средняя величина — 199,55 е. е.). Таким образом, изученная в данном исследовании группа веществ подчиняется правилу Киреева. Невозможность учесть энтропий образования интерметаллических соединений мешает поискам закономерностей второго порядка для величин ΔS_{1273}^a таблицы 4. Все же интересно сделать предварительную попытку сопоставить величины ΔS_{1273}^a с радиусами катионов,

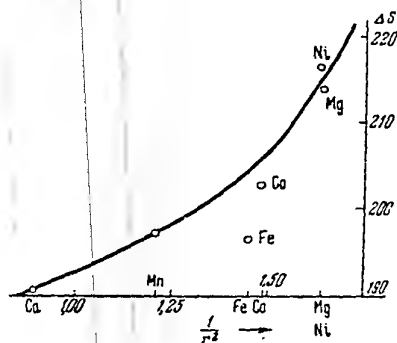


Рис. 6. Зависимость атомной энтропии образования wolframов от поляризующей силы катионов

которые изменяются параллельно параметрам моноклинической решетки wolframов. В табл. 4 приводятся радиусы катионов по Гольдшмидту (столбец 4) и параметры a решетки wolframов (столбец 6). Предполагая по Гольдшмидту, что поляризующая сила катиона обратно пропорциональна квадрату полного радиуса. Сопоставление этой величины с ΔS_{1273}^a дано на рис. 6, демонстрирующем наличие корреляции между ними. На рис. 6 видно, что учет вероятного положительного изменения энтропии при диссоциации интерметаллических соединений на атомы в случаях солей FeWO_4 , CoWO_4 и NiWO_4 улучшает корреляцию, так как соответствующие величины ΔS_{1273}^a лежат ниже корреляционной кривой и при возрастании приближаются к кривой. Величины ΔH_{1273}^a не обнаруживают простой связи с радиусами катионов.

Очевидно, следует искать более глубокие закономерности, связывающие кристаллохимические и электрические свойства

кристаллической решетки и термодинамические свойства вещества, для чего, в частности, необходимо изучение поляризуемости кристаллических решеток.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Schenck, Th. Dingmann, Z. anorg. Chem., 166, 113, 1927.
2. R. Schenck, H. Franz, Willeke, Z. anorg. Chem., 184, 1929; 206, 129, 1932.
3. X. К. Аветисян, Е. Ф. Танкина. Сб. теорет. работ Гинцметта, вып. 1, ч. 2, 18, 1935.
4. А. Ф. Капустинский, С. И. Шаров. Докл. АН СССР, № 6, 405, 1941.
5. Т. И. Резухина, Я. И. Герасимов, В. А. Морозова. Журн. физ. химии, 25, 93, 1951.
6. Т. И. Резухина, Ю. П. Симанов, Я. И. Герасимов. Журн. физ. химии, 25, 305, 1951.
7. Ю. П. Симанов, Т. И. Резухина, В. А. Морозова, Я. И. Герасимов. Журн. физ. химии, 25, 357, 1951.
8. J. Rabes, R. Schenck, Z. anorg. Chem., 259, 201, 1949.
9. A. Schloemer, J. prakt. Chem., 133, 59, 1932.
10. J. Chirman, Trans. Amer. Soc. Metals., 22, 385, 1934.
11. S. Aoyama, Z. Oka, Sci. Rep. Tohoku Univ., 22, 824, 1933.
12. Г. А. Моерсон. Журн. прикл. химии, 4, 231, 1931.
13. Ю. В. Карякин. Чистые химические реактивы, М., 1947.
14. М. Хансен. Структуры бинарных сплавов, т. 1, II, М., 1941.
15. A. Magnelli, A. Westgren, Z. anorg. Chem., 238, 268, 1938.
16. А. К. Болдырев, В. И. Михеев, Г. А. Ковалев, В. И. Дубинина. Рентгенографический определитель, М., 1938.
17. V. Gsch. Skrifter Oslo, I, Mat.-Nat. Klasse, 8, 1929 (цитируется по 20).
18. Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических соединений, М., 1950.
19. М. М. Бабич, В. И. Киселикова, И. С. Уманский. Журн. техн. физики, № 2, 1938.
20. E. Eremian, D. Parker, Journal of Metals, № 4, 256, 1949.
21. В. А. Киреев. Журн. физ. химии, 20, 339, 905, 1945; 21, 1, 1946.
22. О. В. Брицке, А. Ф. Капустинский. Термические константы неорганических веществ, М., 1949.
23. M. De Kay-Thompson. The Total and Free Energies of Formation of the Oxides of Thirty-two Metals. Published by the Electrochemical Society, N.Y., 1942.

PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES TUNGSTATES DES MÉTAUX BIVALENTS

I. INTRODUCTION

L'énergie libre de formation d'oxydes de nombreux éléments peut être calculée soit à partir d'un grand nombre de données sur l'équilibre entre les oxydes et les gaz, soit avec les données thermochimiques à l'aide du troisième principe de la thermodynamique. Restent non étudiés les oxydes des métaux les plus rares, ainsi que les oxydes à grande stabilité. Tout ce qui vient d'être dit peut se rapporter également aux sulfures.

Quant aux propriétés thermodynamiques des sels oxygénés et des oxydes mixtes, — elles relèvent pratiquement encore du domaine de l'inconnu. Il faut noter dans cet ordre d'idées les recherches systématiques de R. Schenk et collaborateurs [1], relatives à l'influence des additions de divers oxydes sur la réduction des oxydes de fer par l'oxyde de carbone. Des recherches analogues pour des mélanges de sulfures ont été également effectuées par R. Schenk [2]; pour les mélanges $SFe - SCu_2$ par Kh. K. Avétissian et E. F. Tankina [3]; pour $SFe + S$ par A. P. Kapoustinski et S. I. Charov [4]. Or, les oxydes salifères et mixtes sont très répandus dans la nature et leurs caractéristiques thermodynamiques seraient fort utiles pour l'étude des procédés métallurgiques, — actuels ou futurs. Tel est l'aspect pratique du problème. D'autre part, les progrès de la chimie générale exi-

gent l'établissement de lois reliant les propriétés thermodynamiques des réseaux cristallins à leurs propriétés géométriques et électriques, c'est-à-dire les distances entre les noyaux atomiques, les charges et la polarisabilité des ions, etc. La recherche de lois pareilles demande un grand nombre de données relativement aux groupes de corps analogues, à structure cristalline rapprochée, mais différant les uns des autres par les distances entre les noyaux atomiques et la polarisabilité des ions.

La plupart des recherches mentionnées ci-dessus ont été effectuées par des méthodes insuffisamment précises. Ainsi, les résultats de Schenk sont empreints d'erreurs dues à l'influence de la thermodiffusion. Cependant, ces travaux ont montré que pareilles recherches, bien que manquant de précision, constituent une documentation de valeur et permettent de juger de la présence de certaines phases dans les systèmes étudiés, et aussi de l'étendue des domaines où elles existent. L'étude des diagrammes: composition -- constante d'équilibre, constitue l'une des méthodes d'analyse physico-chimique particulièrement commode à appliquer aux systèmes d'oxydes à points de fusion élevés.

En partant de ces considérations, nous avons entrepris l'étude d'équilibres en milieu d'hydrogène pour plusieurs tungstates et molybdates de métaux bivalents. Nous nous sommes fixé pour tâche d'examiner les tungstates et les molybdates de calcium, de magnésium, des éléments transitoires de la classification périodique de Mendéléev et de certains autres éléments à poids atomiques plus élevés. Dans la présente communication nous passons en revue les résultats que nous avons obtenus en collaboration avec T. N. Rézoukhina, Y. P. Simanov et V. A. Morozova [5-7]. Toute la partie radiographique de nos recherches a été exécutée sous la direction de Y.P. Simanov.

Jusqu'à présent nous n'avions connaissance que d'une seule recherche sur l'équilibre auquel prennent part les substances mentionnées, c'est le travail de I. Rabes et R. Schenk [8], qui ont étudié les réactions $(\text{WO}_3\text{Ag}_2 + \text{CO})$, $(\text{WO}_3\text{Co} + \text{Co})$ et $\text{WO}_3\text{Ni} + \text{CO}$. Dans cette recherche les auteurs se sont surtout attachés aux relations de phases et non à la mesure des constantes d'équilibre.

II. MÉTHODE SUIVIE AU COURS DE L'ÉTUDE ET APPAREILS UTILISÉS

Nous avons adopté la méthode à circulation de Sainte-Claire Deville qui permet d'éviter la diffusion thermique et qui accélère dans une certaine mesure l'établissement de l'état d'équilibre.

La circulation des gaz dans le système était assurée au moyen d'une pompe électromagnétique à double effet. Les clapets de la pompe sont de petits cylindres avec de minces pastilles de verre rodées (et rapportées) en bouts.

La pression de la vapeur d'eau était fonction de la température du thermostat (maintenue à $\pm 0,01^\circ$ près) où on avait placé le réservoir d'eau *L*. La température du four était maintenue constante à $\pm 2^\circ$ près (couple thermoélectrique Pt — PtRh). La pression totale était mesurée à 0,1 mm près à l'aide d'une loupe.

Pour maintenir au mieux la constance de la température de l'air où se trouvait l'appareil et augmenter ainsi la précision de son fonctionnement, tout le système de circulation, à l'exception de la partie du tube de quartz qui était dans le four, avait été placé dans un thermostat à air. La température de ce dernier pouvait être réglée et maintenue fixe pendant toute l'expérience à $\pm 0,1^\circ$ près, dans l'intervalle (température ambiante, $+50$) grâce à un relais électronique, une résistance de nichrome et un puissant agitateur.

En outre, l'utilisation du thermostat à air permettait de créer dans le système de fortes pressions d'eau de la vapeur (circonstance particulièrement importante pour la mesure des constantes d'équilibre élevées, de l'ordre de 0,5 et plus), et, par conséquent, de fortes pressions totales (qui permettent d'augmenter la précision des lectures), tout en évitant la condensation de la vapeur d'eau sur les parois froides de l'appareil.

Pour la mesure de faibles valeurs de constantes il a fallu introduire dans le système un second saturateur *d*, analogue au premier, raccordé au reste du système par deux robinets à trois voies placés en parallèle avec le premier saturateur. Comme thermostat pour le second saturateur, on a employé un vase Dewar *b*, rempli soit de glace fondante, soit d'un mélange réfrigérant, la

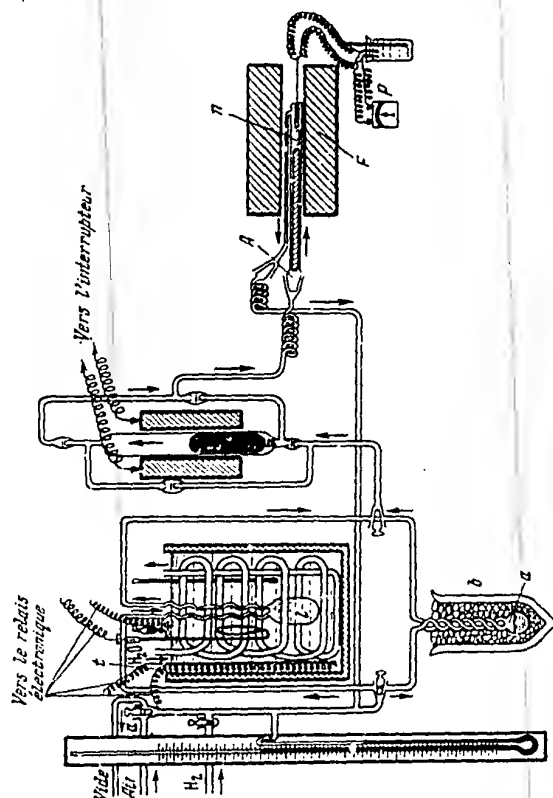


Fig. 1. Schéma de l'appareil à circulation pour l'étude des équilibres hétérogènes en milieux gazeux

pâte de cristaux de glace étant préparée à base d'eau distillée. Le vide dans tout le système a été effectué à l'aide d'une pompe à vide très avancé marchant dans l'huile. Cette pompe était raccordée par un robinet *a*.

L'hydrogène a été obtenu par électrolyse d'une solution à 20% de NaOH avec des électrodes de nickel; avant d'être admis dans le système l'hydrogène était purifié et desséché. L'étude des équilibres a été réalisée s'en approchant soit par le domaine réducteur (excès de H_2), soit par le domaine oxydant (excès de vapeur d'eau). La composition chimique globale de l'échantillon auquel correspondait une constante déterminée a été calculée d'après le décrément de masse de cet échantillon au cours de l'établissement d'équilibre. La composition par phases a été déterminée à l'aide de radiographie.

Les diagrammes ont été pris par la méthode de Debye. En qualité de substance étalon on s'est servi de cuivre (et parfois de ClK). Les prises de diagrammes ont été effectuées sur des anodes de fer et de cobalt (plus rarement -- anodes de chrome).

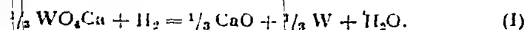
[1. Equilibre $WO_3Ca + H_2$

Plusieurs molybdates et tungstates (ceux de Ca et de Ba notamment) étant utilisés pour la fabrication d'écrans fluorescents, la méthode de leur préparation est bien connue. Nous avons obtenu le tungstate de calcium, d'après la méthode de A. Schloemer [9], par calcination d'un mélange de WO_3 et $CaCO_3$. WO_3 a été préparé par précipitation à partir d'une solution de WO_4Na_2 à l'aide de l'acide azotique. Il a été purifié par recristallisation à l'état de paratungstate d'ammonium, reprécipité par l'acide et calciné à 550—600°. CO_3Ca , obtenu par précipitation en additionnant du carbonate d'ammonium à une solution de Cl_2Ca , qui à son tour était préalablement purifié par précipitation partielle avec addition d'acide oxalique.

Le mélange équivalent $CO_3Ca + WO_3$ a été soumis à la calcination pendant 6 à 8 heures à 1000—1100°. La fin de la réaction a été contrôlée en déterminant la présence de WO_3 dans un extrait ammoniacal et celle de CaO — dans un extrait d'acide acétique.

L'équilibre $\text{WO}_3\text{Ca} + \text{H}_2$ a été étudié dans l'intervalle de 960 à 1100°. Le tableau 1 contient les résultats obtenus au cours de diverses expériences. La colonne 5 indique le domaine par lequel a été atteint l'équilibre: o — oxydation, r — réduction, (o — r) — oxydation — réduction, (r — o) — réduction — oxydation.

Après avoir porté les constantes d'équilibre à 1000° en fonction de la composition (fig. 2) nous constatons qu'elles gardent une valeur invariable lorsque la teneur de O tombe de 3,8 à 1,6 atomes de O sur l'atome de W. Ainsi, la réduction de WO_3Ca se déroule en une étape:



Le fait que la réduction se déroule en une étape est encore prouvé par l'analyse des phases aux rayons X.

Tableau 1
Constantes d'équilibre de la réaction $\text{WO}_3\text{Ca} + \text{H}_2$

$\frac{n}{N}$ (Nombre d'atomes de O en WO_3Ca)	Température, °C du saturateur, Température, °C	Constante d'équilibre	Mode d'obtention de l'équilibre
3,80	1000 0	0,0123	r
3,52	1000 -13	0,012	r
3,20	1000 -21	0,0112	r
3,19	1000 -15	0,0110	r
3,16	1000 -21	0,0122	r — o
2,66	1000 0	0,0103	o
2,33	1000 0	0,0121	r — o
1,90	1000 0	0,0123	o
2,0	1050 0	0,0174	r
1,97	1100 0	0,0223	o — r
2,10	960 0	0,00950	r

Les domaines possibles des solutions solides sont limités à un faible intervalle au voisinage de sel pur. Il y a lieu de supposer que pour d'autres températures étudiées et voisines de 1000° ce tableau de la réduction restera identique.

La figure 3 montre la variation des constantes d'équilibre en fonction de la température, dans un système de coordonnées $\log K - \frac{1}{T}$.

Comme les résultats expérimentaux se placent bien sur une droite, on est en droit de les représenter par la méthode des moindres carrés à l'aide de l'équation qui suit:

$$\log K_1 = -\frac{20680}{4,576T} + 1,645 \quad (1)$$

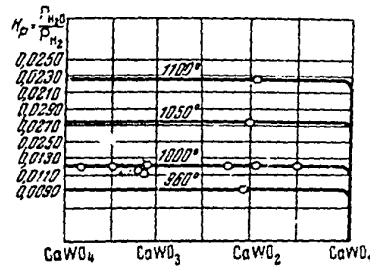


Fig. 2. Relation entre la constante de réduction de WO_4Ca par l'hydrogène et la composition des phases solides

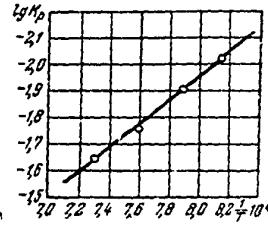
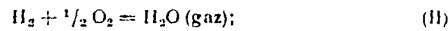


Fig. 3. Relation entre $\log K_p$ et $1/T$ pour la réaction $\frac{1}{2}\text{WO}_4\text{Ca} + \text{H}_2$

ou bien

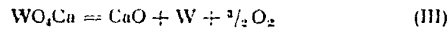
$$\Delta Z_1^0 = 20680 - 1,645 \cdot 4,576 T. \quad (1a)$$

Pour la formation de la vapeur d'eau nous nous servons de l'équation de J. Chipman [10]



$$\Delta Z_2^0 = 59251 + 0,871 T \ln T - 0,075 T^2 + \frac{408000}{T} + 8085 T. \quad (2)$$

En combinant les valeurs de ΔZ_1^0 et ΔZ_2^0 nous obtenons pour la réaction:



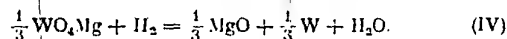
les valeurs

$$\Delta Z_3^0 = 3\Delta Z_1^0 - 3\Delta Z_2^0. \quad (3)$$

indiquées au tabl. 2, page 125.

2. Equilibre $\text{WO}_3\text{Mg} + \text{H}_2$

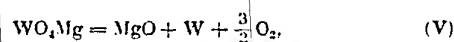
Cet équilibre, étudié dans l'intervalle de 800 à 1000°, offre un tableau analogue au cas précédent. La réduction se déroule en une étape



La relation entre la constante d'équilibre (IV) et la température s'exprime par l'équation

$$\log K_4 = -\frac{17100}{4,576} + 2,016T \quad (4)$$

Les valeurs de l'énergie libre de dissociation de WO_3Mg (ΔZ_3^0), obtenues par combinaison des résultats d'équilibres (IV) et (II) sont rapportées dans le tableau 2, page 125, selon les formules:



$$\Delta Z_3^0 = 3\Delta Z_1^0 - 3\Delta Z_2^0 \quad (5)$$

Il faut noter que nous avons observé à 800—900° la formation de préparations actives de WO_3Mg dont les constantes de réduction divergeaient régulièrement d'avec les valeurs trouvées pour les échantillons de WO_3Mg , obtenus ou calcinés à des températures plus élevées.

3. Equilibre $\text{MoO}_3\text{Ca} + \text{H}_2$ et réduction de MoO_3Mg

L'anhydride molybdique avait été préparé par la méthode de Schloemer à partir de $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$ triplement recristallisé. MoO_3Ca était obtenu par calcination du mélange $\text{CO}_2\text{Ca} + \text{MoO}_3$ pendant 10 à 12 heures à la température de 800 à 900°C et pendant 1 heure à 1000—1050°C.

On a fait pour le système $\text{MoO}_3\text{Ca} + \text{H}_2$ près de 50 mesures de constantes d'équilibre dans la gamme de températures de 800 à 1100°. On a pris des échantillons plus ou moins complètement réduits. Les résultats obtenus sont représentés

III

sur la fig. 4 en fonction de la composition de l'échantillon. Il découle de cette figure que la réduction du molybdate de calcium, contrairement à celle de WO_3Ca , va en 2 étapes. La variation graduelle de la constante observée le long de l'isotherme de 900° , près de la variation brusque, peut être expliquée par l'existence d'un étroit domaine de solutions solides. Cependant l'explication la plus probable se rattache à l'établissement lent

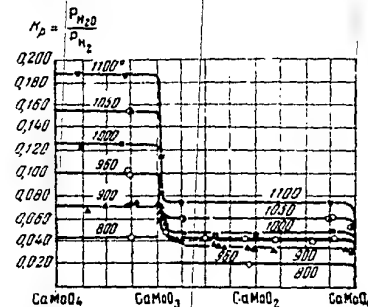


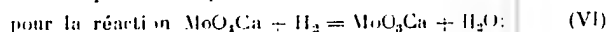
Fig. 4. Relation entre la constante de réduction de MoO_3Ca par l'hydrogène et la composition des phases solides

de l'équilibre aux basses températures lorsque l'une des phases se présente en faibles quantités. La réduction de MoO_3Mg par l'hydrogène se déroule de la même façon. Les valeurs des constantes d'équilibre de la première étape de réduction sont dans ce cas trop fortes pour qu'on puisse les déterminer avec une précision suffisante sur notre appareil. L'analyse aux rayons X des échantillons réduits de MoO_3Mg dont la composition correspondait à $\text{MoO}_{2.90}\text{Mg}$ et à $\text{MoO}_{2.77}\text{Mg}$ a montré l'existence d'un produit intermédiaire MoO_3Mg , présent à l'état presque pur dans le premier échantillon. Le système de plans réticulaires établi par nous pour MoO_3Mg témoigne d'une faible symétrie (probablement monoclinique). Il est insuffisant pour définir les mailles du réseau. Dans l'étude de la réduction de MoO_3Mg on a noté la formation à $700-800^\circ$ d'échantillons actifs de MoO_3Mg , dont les constantes de réduction ultérieures s'écartaient régulièrement des valeurs propres aux échantillons stables (cf. [7]).

Mais revenons aux produits de la réduction de MoO_3Ca . On a soumis à l'analyse des phases radiographique des échantillons dont la composition répondait à la formule MoO_3Ca et $\text{MoO}_{2.565}\text{Ca}$.

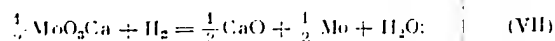
Dans le diagramme de la seconde préparation on n'a pas trouvé de raies de MoO_4Ca , mais on y a trouvé des raies de molybdène. L'hydrate de calcium qui se forme à partir de CaO au cours de la préparation de l'échantillon destiné à l'analyse par rayons X n'a pu être décelé, car sa teneur est inférieure à 10%. On a trouvé également plusieurs raies appartenant, probablement, à un composé intermédiaire. Par leur distribution et leurs intensités ces raies sont analogues à celles de MoO_3Mg . On n'a pas réussi à identifier sur les diagrammes radiographiques des molybdates réduits de raies correspondant à MoO_2 .

Les polythermes logarithmiques des constantes d'équilibres pour les deux étapes de la réduction de MoO_4Ca peuvent être représentées par les équations suivantes:



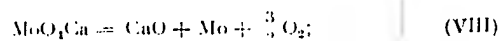
$$\lg K_6 = -\frac{14770}{4,575T} + 1,566. \quad (6)$$

Pour la réaction



$$\lg K_7 = -\frac{12500}{4,575T} + 0,838 \quad (7)$$

En combinant les réactions (VI) et (VII) on peut obtenir l'équation de l'énergie libre pour la réduction complète de MoO_4Ca . En combinant les valeurs obtenues avec les valeurs relatives à la formation de la vapeur d'eau nous obtenons les valeurs ΔZ_4^0 d'énergie libre de la dissociation thermique du molybdate de calcium. Ces valeurs, comme du reste les données analogues pour les autres tungstates, sont rapportées dans le tableau 2, p. 125.

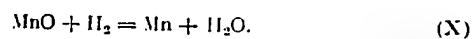
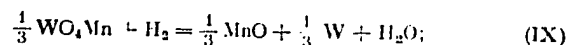


$$\Delta Z_4^0 = \Delta Z_6^0 + 2\Delta Z_7^0 - 3\Delta Z_2^0. \quad (8)$$

4. Equilibre $\text{WO}_4\text{Mn} + \text{H}_2$

WO_4Mn a été obtenu à l'aide de précipitation à partir d'une solution chaude de Cl_2Mn par addition d'une quantité équivalente de solution de WO_4Na_2 .

En nous fondant sur les données de l'analyse des phases radiographique des produits de la réduction partielle et sur les résultats obtenus par S. Aoyama et Z. Oka [11] (ces auteurs ont montré que la réduction de MnO à l'état de manganèse métallique évolue en une étape) on est en mesure d'affirmer que la réduction complète de WO_4Mn se déroule en deux étapes, qui sont:



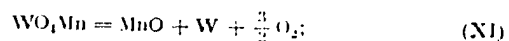
Les constantes d'équilibre obtenues (de 965 à 1113) pour $\text{WO}_4\text{Mn} + \text{H}_2$ ne dépendent pas, en effet, de la composition des phases solides. La relation entre $\log K_p$ et $1/T$ est linéaire et s'exprime par l'équation:

$$\log K_9 = -\frac{12845}{4,576 T} + 1,2590. \quad (9)$$

Pour la seconde étape de réduction (X) les constantes d'équilibre, mesurées par S. Aoyama et Z. Oka [11], sont représentées par l'équation:

$$\log K_{10} = -\frac{38905}{4,575 T} + 2,030. \quad (10)$$

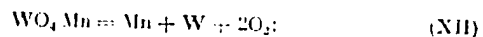
En combinant l'équilibre (IX) avec celui de la vapeur d'eau (9) on obtient:



$$\Delta Z_{11}^0 = 3\Delta Z_9^0 - 3\Delta Z_2^0 \quad (11)$$

(cf. tableau 2, p. 125).

Pour la dissociation de WO_4Mn en constituants élémentaires, on obtient:



$$\Delta Z_{12}^0 = \Delta Z_{11}^0 + \Delta Z_{10}^0 - \Delta Z_2^0 \quad (12)$$

(Cf. tableau 2, p. 125). Les détails sur l'équilibre $\text{WO}_4\text{Mn} + \text{H}_2$ sont donnés dans [5].

5. Equilibre $\text{WO}_3\text{Fe} + \text{H}_2$ a. Préparation et analyse
de l'échantillon

Le tungstate de fer a été préparé par la méthode de G. Meerson [12]. WO_3Fe a été obtenu à l'état de $\text{WO}_3\text{Fe} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ par mélange, en masses équivalentes, de solutions de SO_4Fe et de SO_4Na_2 . Ces sels avaient été au préalable purifiés d'après Y. V. Kariakine [13]. La précipitation, la filtration et le lavage de $\text{WO}_3\text{Fe} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à l'état de précipité ont été effectués dans un courant d'hydrogène. Le précipité lavé a été séché à l'air et ensuite calciné. La calcination du tungstate de fer à $750-800^\circ\text{C}$ entraîne son oxydation et la formation du composé $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ (cf. [12]) que nous avons obtenu. Quelques données radiographiques relatives à ce corps se trouvent dans [6].

Pour obtenir WO_3Fe on calcinaient $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ dans le vide jusqu'au poids constant, à la température de 1000 à 1100° . L'analyse de la préparation calcinée à cette température s'accorde bien avec la formule WO_3Fe .

On dosait l'oxygène dans WO_3Fe par décreusement du poids de la nacelle contenant l'échantillon, après réduction complète à 1000° dans un courant d'hydrogène. On a dosé également le tungstène (à l'état de WO_3) et le fer (à l'état de Fe_2C_3). Pour ce dosage on décomposait un poids connu de WO_3Fe par chauffage prolongé en présence de CHI et NO_3H concentrés.

b. Composés métalliques mixtes de Fe et de W

Etant donné que le diagramme radiographique des produits de la réduction complète de WO_3Fe à 1000° avait montré l'existence du tungstène à l'état métallique, le fer à l'état de métal en était absent et il y avait encore en présence d'autres phases, on était en mesure de s'attendre à ce que le fer et le tungstène aient formé un ou plusieurs composés métalliques mixtes d'autant plus que la bibliographie fournit des indications sur l'existence dans le système Fe — W de plusieurs de ces composés.

La monographie [14] indique la présence dans le système Fe—W de plusieurs composés métalliques mixtes, et notamment: Fe_2W , Fe_3W_2 (auquel on attribue aussi la formule Fe_7W_6) et Fe_3W .

Dans un travail plus récent, A. Magnelli et A. Westgren [15] ont confirmé par analyse aux rayons X l'existence dans le système Fe — W du composé Fe_7W_6 . Les caractéristiques du réseau du composé dépendent de la présence d'un excès de tungstène.

Pour la composition stœchiométrique: $a = 4,741 \text{ \AA}$;

$c = 26,63 \text{ \AA}$. Dans le cas d'un excès de W:

$a = 4,746 \text{ \AA}$, $c = 25,78 \text{ \AA}$.

La séparation par voie chimique, aux fins d'analyse, du composé métallique mixte, formé lors de la réduction de WO_3Fe s'est révélée impossible, car les composés de Fe et de W ne se dissolvent pas dans des solutions acides étendues. Les acides concentrés, au contraire, dissolvent aussi bien W métallique et ses composés. Pour étudier la composition du corps formé par la réduction à l'hydrogène de WO_3Fe il a donc fallu recourir aux rayons X.

A cet effet, nous avons préparé à partir de Fe_2O_3 et de WO_3 (ces corps ayant été pris à l'état de pureté maximum) des mélanges où les rapports atomiques de Fe et de W correspondaient aux formules Fe_2W , FeW , Fe_3W_2 . Les quantités pesées de Fe_2O_3 et de WO_3 étaient soigneusement mélangées et réduites dans un courant d'hydrogène électrolytique à une température ne dépassant pas 850° (afin d'éviter la volatilisation de WO_3). Les mélanges réduits étaient maintenus 15 à 20 heures dans le vide à la température de 1000 à 1100° , après quoi ils étaient rapidement refroidis. Les diagrammes radiographiques des préparations ainsi obtenues étaient pris par la méthode de Debye à l'aide d'un tube à anticathode en cobalt. On prenait ainsi des diagrammes pour les échantillons seuls et pour les échantillons avec la substance étalon (cuivre).

Le dépitement des diagrammes a montré que dans tous les cas on n'obtenait qu'un seul composé métallique mixte répondant à la formule Fe_7W_6 (nos résultats concordent bien avec les données de A. Magnelli et A. Westgren [15]). Le diagramme relatif au mélange de composition FeW a permis de déceler, parallèlement à Fe_7W_6 , la présence de tungstène à l'état de métal. Dans les deux autres préparations (dont la composition brute correspondait à Fe_2W et Fe_3W_2) on a trouvé outre Fe_7W_6 du fer à l'état de métal. Il est évident que pour des températures

inférieures à 1100° il ne se forme que du Fe_7W_6 , tandis que les autres composés de Fe et de W n'apparaissent probablement qu'à des températures plus élevées.

On a pris par la méthode indiquée des diagrammes radiographiques aussi bien pour le tungstate de fer initial (WO_4Fe) que pour les produits de sa réduction partielle ou totale à 900° et à 1000°. En outre on a pris le diagramme de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ qui par calcination dans le vide donnait WO_4Fe .

Nos résultats sur WO_4Fe , sont proches de ceux qu'indiquent les autres auteurs [16, 17]. Toutefois, notre échantillon était du WO_4Fe pur alors que les données bibliographiques se rapportent au minéral ferberite; en outre, les caractéristiques du réseau citées dans [17] sont insuffisamment précises, car elles ont été obtenues par la méthode du cristal tournant et n'ont pas été vérifiées, comme cela se fait habituellement, par le diagramme de Debye. Nous avons donc estimé qu'il était utile, en partant de nos résultats, de préciser les caractéristiques du réseau de FeO_4Fe , indiquées dans la littérature.

(Voir les distances des plans réticulaires dans [6]).

Nous avons obtenu: $a = 4,722 \text{ \AA}$; $b = 5,691 \text{ \AA}$; $c = 4,951 \text{ \AA}$. Les résultats de Broch [17] sont: $a = 4,70 \text{ \AA}$, $b = 5,69 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$.

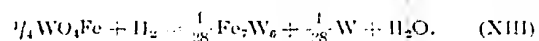
Nous avons également étudié pour la première fois le diagramme de rayons X du composé $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$. Les principales distances entre les plans réticulaires du réseau de ce composé sont données dans [6]. La faible symétrie du réseau et l'impossibilité d'utiliser la méthode du cristal tournant à cause de la petitesse des cristaux ne nous permet pas de citer les paramètres du réseau de ce composé.

Les diagrammes des produits de la réduction partielle de WO_4Fe ont montré que, parallèlement à WO_4Fe initial, ces produits contiennent aussi le tungstène à l'état de métal, avec un réseau quelque peu modifié ($a = 3,157 \text{ \AA}$ contre $a = 3,158 \text{ \AA}$, indiqué dans [18]) ainsi que du Fe_7W_6 (dont les paramètres concordent avec ceux de A. Magnelli et A. Westgren [15] pour un excès de W).

Le produit de la réduction complète comprend Fe_7W_6 et W. Ainsi, les études radiographiques montrent que la réduction

du tungstate de fer par l'hydrogène dans la gamme des températures indiquées s'effectue en une étape.

La réaction de réduction s'exprime par l'équation suivante:



c). Etude de l'équilibre $\text{WO}_4\text{Fe} + \text{H}_2$

Les mesures sur les équilibres du tungstate de fer avec l'hydrogène ont confirmé les résultats des recherches radiographiques. Les valeurs des constantes d'équilibre pour une température constante ne dépendent pas de la composition.

Les équilibres n'ont pas empiété sur les intervalles de composition $\text{WO}_4\text{Fe} - \text{WO}_{3,8}\text{Fe}$ et $\text{WO}_{0,3}\text{Fe}$ et $\text{WO}_{0,6}\text{Fe}$. Mais, comme les diagrammes radiographiques des produits de réduction partielle contiennent aussi bien la phase initiale et la phase finale, on peut se passer de mesures complémentaires des constantes d'équilibre aux intervalles limites.

En règle générale, lors de la répétition des mesures, les différences entre nos constantes ne dépassaient pas 1-1,5%.

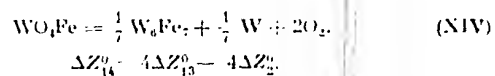
Nos résultats se placent avec une précision suffisante sur la droite d'équation $\log K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Cela confirme que dans l'intervalle des températures étudiées (850 à 1150) la réduction se déroule avec la formation des phases identiques.

La méthode des moindres carrés nous a amenés à la relation suivante entre $\log K_p$ et $1/T$:

$$\log K_{13} = \log \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = -\frac{9261}{4,576T} + 1,041. \quad (13)$$

Nos données expérimentales s'écartent en moyenne de 0,2% de cette équation.

En combinant l'équilibre (XIII) avec l'équilibre de la formation de la vapeur d'eau (réaction II) on peut calculer l'énergie libre et la chaleur absorbée par la dissociation à hautes températures de WO_4Fe en Fe_2W_6 , W et O_2 selon les formules:



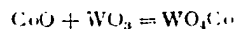
Malheureusement, les données sur les équilibres sont insuffisantes pour le calcul de l'énergie libre de formation de WO_4Fe à partir des éléments. Le manque, dans la bibliographie actuelle, de renseignements sur les énergies libres de la formation du composé intermétallique Fe_7W_6 ainsi que sur sa chaleur spécifique constitue un obstacle sur ce chemin.

(Cf. [6]) pour les détails sur l'équilibre $\text{WO}_4\text{Fe} + \text{H}_2$.

6. Equilibre $\text{WO}_4\text{Co} + \text{H}_2$

a. Préparation et analyse de WO_4Co

On obtenait le tungstate de cobalt par calcination dans le vide de CoO et de WO_3 , pris en quantités équivalentes. On portait d'abord la calcination à 800° (pendant 15 heures) afin d'éviter la volatilisation de WO_3 , puis on continuait la calcination à $1100\text{--}1150^\circ$ pendant 30 heures. Le dosage dans cet échantillon de WO_3 a montré que la réaction



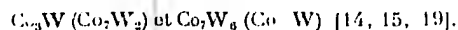
s'était déroulée jusqu'au bout. L'absence de pertes en poids avant et après calcination garantissait l'absence de toute sublimation de WO_3 . CoO et WO_3 initiaux étaient préparés à l'état de pureté maximum: WO_3 — par calcination du paratungstate d'ammonium deux fois recristallisé et CoO par calcination de $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$ d'abord en présence d'air, à 800° (on obtenait alors Co_3O_4) et ensuite dans le vide à 1000° dans une nacelle en cobalt. Le sel de cobalt (pur, pour analyses) initialement pris avait été soumis à une triple recristallisation.

L'analyse chimique de l'échantillon obtenu a montré qu'il correspondait à 1% près à la formule WO_4Co .

b. Composés métalliques mixtes Co—W

Le diagramme radiographique des produits de la réduction complète de WO_4Co à 1100°C a permis de déceler la présence de tungstène à l'état de métal et l'absence de cobalt métallique. D'autres phases étaient aussi en présence. Il est probable que le

cobalt et le tungstène forment sous ces conditions un ou plusieurs composés métalliques mixtes, d'autant plus qu'il existe dans la bibliographie des indications sur plusieurs composés de ces métaux:



Les caractéristiques de réseau hexagonal de Co_7W_6 dépendent de l'existence d'un excès de tungstène par rapport à la formule Co_7W_6 (dans le cas d'un excès de W : $a = 4,75 \text{ \AA}$, $c = 25,67 \text{ \AA}$; sans excès du W : $a = 4,723 \text{ \AA}$, $c = 25,48 \text{ \AA}$).

I. Rabes et R. Schenk [8], à base de mesures des constantes de réduction à 800° par l'oxyde de carbone de différents mélanges CoO et WO_3 ont établi le diagramme d'état de système $\text{Co} - \text{W} - \text{O}$ à 800°. D'après leurs résultats, il existerait dans le système $\text{Co} - \text{W}$ les composés intermétalliques suivants: Co_2W , CoW et CoW_3 . Cette conclusion basée sur les données de l'équilibre n'a pas été vérifiée par radiographie; quant aux considérations exposées ci-dessus, il en résulterait que le composé CoW n'existe probablement pas.

Pour élucider la composition du corps intermétallique obtenu au cours de la réduction par l'hydrogène de WO_3Co il nous a fallu faire une étude radiocristallographique.

Nous avons préparé et réduit les mélanges $\text{CoO} + \text{WO}_3$ dont la composition correspondait aux formules Co_2W , Co_7W_6 , CoW et CoW_3 .

Le dépouillement des diagrammes pris avec une anticathode en Co et Cu comme étalon a montré que le produit de composition brute Co_7W_6 n'était constitué que d'une phase. Les caractéristiques du réseau s'accordent avec les données de A. Magnelli et A. Westgren [15]. L'échantillon de composition Co_2W était constitué de deux phases: Co_2W (nos données sont en ce point en accord avec [19]) et Co_7W_6 . L'échantillon de composition CoW_3 était constitué de deux phases: Co_7W_6 et W . L'échantillon $\text{Co} - \text{W}$ contenait également ces deux phases. Ainsi, nous n'avons découvert dans le système $\text{Co} - \text{W}$ d'autres phases que Co_7W_6 et Co_2W .

Le dépouillement des diagrammes obtenus avec les produits de la réduction complète de WO_3Co à 901 et 1103° a montré que, par la réduction de WO_3Co dans cet intervalle de tempe-

ratures, il se forme un composé métallique mixte Co_7W_6 ainsi que le tungstène à l'état métallique. Les caractéristiques du réseau de Co_7W_6 sont: $a = 4,75 \text{ \AA}$; $c = 25,67 \text{ \AA}$ (avec un excès de W).

Les caractéristiques du réseau de W sont: $a = 3,156 \text{ \AA}$ (données indiquées dans [15]; $a = 3,1586 \text{ \AA}$).

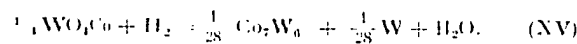
Il faut noter que dans le cas où les produits de la réduction comprennent principalement le composé métallique mixte Co_7W_6 , on y trouve également des traces de Co_3W . Il est probable qu'à mesure que la température de la réduction monte, la teneur en Co_3W des produits de la réduction de WO_3Co va en augmentant.

Le diagramme radiographique de l'échantillon initial de WO_3Co confirme les données de Broch [17].

Le dépouillement des diagrammes radiographiques des produits de la réduction partielle de WO_3Co a montré qu'ils contenaient aussi bien la phase initiale (WO_3Co) que les phases finales: Co_7W_6 et W. On n'a point trouvé d'autres phases. Cela prouve que la réduction de WO_3Co par l'hydrogène se déroule en une étape avec formation de Co_7W_6 et de W.

c. Etude de l'équilibre $\text{WO}_3\text{Co} + \text{H}_2$

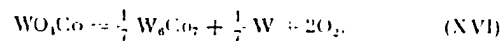
Les constantes d'équilibre $\text{WO}_3\text{Co} + \text{H}_2$ sont indépendantes de la composition. Comme, d'autre part, l'étude aux rayons X montre que les produits finaux sont Co_7W_6 et W, il est évident que la réduction de WO_3Co par l'hydrogène se déroule en une étape d'après l'équation



Les valeurs expérimentales de $\log K_p$, portées en coordonnées $\log K_p - 1/T$ se placent sur la droite représentative de l'équation:

$$\log K_p = -\frac{7740}{4,546T} + 1,321. \quad (15)$$

En combinant l'équilibre (XV) avec l'équilibre de formation de la vapeur d'eau (II) nous pouvons calculer l'énergie libre et la chaleur de dissociation de WO_3Co en Co_7W_6 , W et O_2 à haute température:



Les valeurs de ΔZ_{16}^0 sont indiquées dans le tableau 2, page 125.
Pour les détails sur l'équilibre $WO_3Co + H_2$ voir [7].

7. Equilibre $WO_3Ni + H_2$

a. Préparation et analyse de WO_3Ni

Nous avons préparé WO_3Ni par deux méthodes, à savoir:

1. Par précipitation à partir de $(NO_3)_2Ni$ à l'aide du tungstate normal de K. $(NO_3)_2Ni$ avait été obtenu au préalable par double recristallisation à partir d'un sel «pur pour analyses». WO_3K avait été préparé par sinterisation au rouge de CO_2K_2 et de WO_3 , préalablement purifiés d'après Kariakine [13]. On avait obtenu WO_3 de la même manière que pour WO_3Ca .

2. Par sinterisation au vide du mélange équivalent de NiO et de WO_3 à 800° d'abord (afin d'éviter la volatilisation de WO_3) et pendant quelques heures à 1000° ensuite.

NiO avait été obtenu de la même manière que CoO , à partir de $(NO_3)_2Ni$, préalablement purifié par triple recristallisation du sel «pur pour analyses».

L'analyse de WO_3Ni a été effectuée de la même manière que WO_3Co . La teneur en nickel était déterminée par précipitation, avec addition de diméthylglyoxime.

Les échantillons préparés par ces deux voies étaient identiques et correspondaient à 0,5% près à la formule WO_3Ni . Comme l'a montré l'étude radiographique ils avaient la même structure cristalline, analogue à celle citée par [19].

b) Composés intermétalliques $Ni - W$

Pour l'étude des produits de la réduction partielle ou complète nous avons appliqué la méthode radiocristallographique.

Le travail de L. Rabes et R. Schenk [8] contient une indication sur l'existence dans le système $Ni - W$ de deux composés intermétalliques Ni_6W et NiW . Nous avons préparé les mélanges NiO et WO_3 où les rapports entre Ni et W correspondaient à ceux de ces composés. Les mélanges ont été soigneusement triturés et ont été ensuite réduits dans un courant d'hydrogène

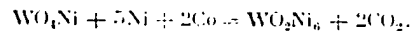
électrolytique. Nous n'avons cependant obtenu qu'un seul composé intermétallique Ni₄W, dont les caractéristiques s'accordent en tous points avec celles citées par E. Eprémian et D. Harker [20], où sa nature est amplement discutée.

L'étude radiographique de WO₃Ni complètement réduit a montré qu'il donnait: Ni₄W et W métallique.

c. Equilibre WO₃Ni + H₂

Il existe ici trois degrés de réduction dont les limites ne sont pas encore connues avec une certitude complète. La relation entre $\log K_p$ et $\frac{1}{T}$ pour chaque degré est nettement représentée par une droite (cf. fig. 5).

Parmi les produits de réduction intermédiaire il y a WO₂ et W₅O₄. Les diagrammes radiographiques des échantillons de WO₃Ni partiellement réduits témoignent de l'existence d'une autre phase intermédiaire, qu'il est impossible d'identifier avec un oxyde de Ni ou d'autres oxydes de tungstène. Il est possible que ce soit le produit obtenu par I. Rabes et R. Schenk [8], et auquel ces auteurs avaient attribué la formule WO₂Ni₆. Comme le notent Rabes et Schenk ce produit se forme d'après la réaction suivante:



N'ayant pas élucidé jusqu'au bout la composition, au point de vue des phases, des produits obtenus au premier et au second

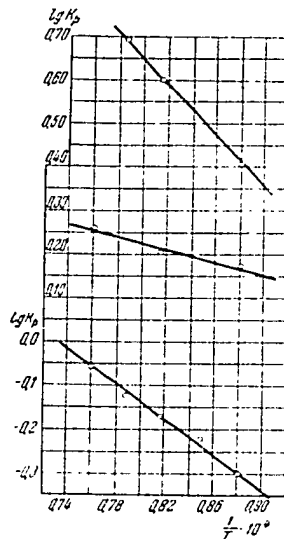
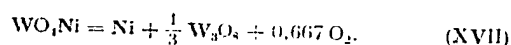


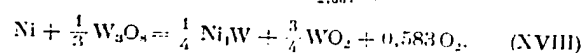
Fig. 5. Relation entre $\log K_p$ et $\frac{1}{T}$ pour les trois étapes de la réduction du WO₃Ni par l'hydrogène.

degré de réduction, nous adopterons provisoirement (pour les trois degrés) l'un des schémas possibles qui sera d'ailleurs voisin de celui de L. Rabes et de R. Schenk [8]. Comme première approximation nous simplifierons le tableau en admettant que les transitions entre les degrés de réduction seront nettes et ne comporteront pas d'intervalles à solutions solides.

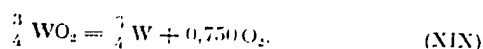
Au cours de la réduction on observe les réactions suivantes:



Le reste a la formule brute $\text{WO}_{2,507}\text{Ni}$



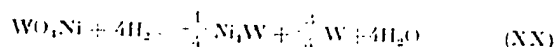
Reste : $\text{WO}_{1,500}\text{Ni}$



En interpolant sur la fig. 5 les valeurs de $\log K_p$ à 1123° et 1273° pour tous les trois degrés de réduction, on obtiendra:

$T = 1123^\circ \text{K}$	$T = 1273^\circ \text{K}$	n
$\log K_{17} = +0,372$	$\log K_{17} = +0,700$	1,333
$\log K_{18} = +0,160$	$\log K_{18} = +0,232$	1,167
$\log K_{19} = -0,317$	$\log K_{19} = -0,107$	1,500

Comme les valeurs expérimentales de $\log K_p = \log \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$, il s'ensuit que pour calculer les valeurs de $\log K_p$, caractérisant le processus de réduction en une étape (I—II—III), il faudra additionner les valeurs de $\log K_p$ relatives à chacune des étapes, en prenant soin de les multiplier chacune par n — nombre de molécules — grammes de H_2 dépensées ou d'atomes — grammes de O_2 , enlevés au tungstate au cours de l'étape de réduction considérée.

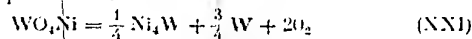


$$\log K_{20} = 1,333 \log K_{17} + 1,167 \log K_{18} + 1,500 \log K_{19}$$

$$\log K_{20} = 0,207, \quad (1073^\circ \text{K}) \quad \log K_{20} = 1,043 \quad (1273^\circ \text{K})$$

$$\Delta H_{20}^\circ = 36450$$

Pour passer des énergies libres et de la chaleur de réduction aux énergies libres et à la chaleur de dissociation nous additionnons les valeurs obtenues ci-dessus ΔZ_{20}^0 et ΔH_{20}^0 avec les valeurs correspondantes à la réaction (II) d'après l'équation 2. Nous obtenons pour la réaction



les valeurs indiquées dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Energies libres de dissociation des tungstates

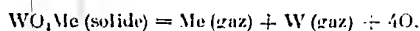
t	WO ₃ Ca ΔZ_{20}^0	WO ₃ Mg ΔZ_{20}^0	WO ₃ Ca ΔZ_{20}^0	WO ₃ Mn ΔZ_{20}^0 (MnO)	WO ₃ Mn ΔZ_{20}^0 (Mn)	WO ₃ Fe ΔZ_{20}^0	WO ₃ Co ΔZ_{20}^0	WO ₃ Ni ΔZ_{20}^0
800	158 910	157 000	173 200	—	—	197 430	185 500	—
900	153 460	150 270	166 930	—	—	—	—	176 780
950	—	—	—	146 230	216 630	—	—	—
970	—	145 620	—	—	—	—	—	—
1000	147 940	143 320	160 670	143 930	213 470	182 680	170 080	163 850
1050	—	—	—	141 040	209 420	—	—	—
1100	142 300	136 650	154 360	138 170	206 550	—	—	—
1200	—	—	—	—	—	168 030	154 400	—
11°	222 460	233 900	224 700	217 410	315 940	274 800	268 700	280 000

III. DÉPOUILLEMENT THERMODYNAMIQUE DES RÉSULTATS OBTENUS

En exposant les résultats relatifs aux différents tungstates nous avons effectué pour chaque cas, dans la mesure du possible, les calculs d'énergies libres et des chaleurs de formation (ou de dissociation) des sels étudiés. Dans tous les cas la détermination pour les caractéristiques indiquées des valeurs numériques standard se révèle impossible à cause du manque de données sur les chaleurs spécifiques des tungstates et des molybdates dans une large gamme de températures. Pour cette raison le calcul des valeurs standard, y compris l'entropie des tungstates, sera provisoirement ajourné. Nous indiquerons dans ce paragraphe les

résultats des calculs relatifs aux valeurs d'énergie atomique du réseau cristallin, des sels considérés ainsi que l'entropie de formation de ces sels à partir de gaz atomiques, à haute température. La possibilité de ces calculs, exécutés d'après V. Kiréev [21], est subordonnée à l'existence dans la littérature de données suffisantes sur les chaleurs spécifiques et les chaleurs de transformation des produits obtenus par la réduction complète de sels. Ces données permettent de recalculer les propriétés de presque tous les produits de la réaction, depuis les températures standard jusqu'à celles de l'expérience (800—1200). Cependant, là encore on se heurte à des difficultés avec les composés métalliques mixtes Fe_2W_6 , Co_2W_6 et Ni_4W , car pour trouver l'énergie libre et la chaleur de formation de ces corps, il n'existe pas de données initiales suffisantes.

On peut supposer que leurs valeurs ne sont pas élevées et, en les négligeant, calculer, à titre de première approximation, pour une température dans l'intervalle étudié (par exemple 1000) les valeurs cherchées de ΔH_{1273}^a et de ΔS_{1273}^a et relatives aux réactions:



Comme on le voit aisément ΔH_{1273}^a est l'énergie atomique du réseau cristallin, ΔS_{1273}^a est l'entropie de la décomposition du corps en atomes à l'état gazeux d'après Kiréev [21].

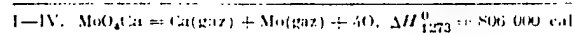
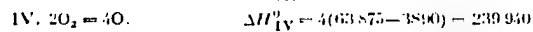
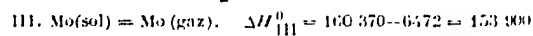
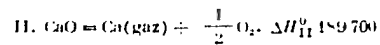
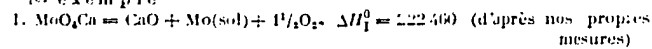
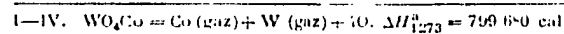
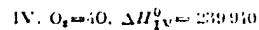
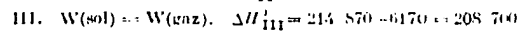
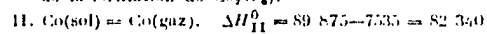
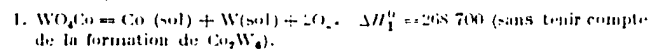
Pour atteindre le but proposé, nous avons calculé à 800, 1000 et 1200 chaleur totale (à partir des conditions standard) de MgO , CaO et MnO solides, de O_2 et O gazeux, de Mg et Ca gazeux, de Mn , Fe , Co , Ni , W et Mo solides et gazeux. Nous avons calculé également l'entropie absolue des corps indiqués, aux mêmes températures. Les chaleurs spécifiques, les chaleurs de transformation et de sublimation ont été tirées du livre de E. N. Britzke, A. P. Kapoustinski et autres [22]. L'équation de la chaleur spécifique de MnO a été prise dans la revue de M. de Kay Thompson (1942) [23]. Aux chaleurs spécifiques des métaux à l'état gazeux nous avons assigné la valeur 4,962. Dans le tableau 3 nous avons récapitulé les chaleurs totales que nous avons calculées (par rapport aux conditions standard à 25) ainsi que les valeurs de l'entropie absolue.

Le calcul des valeurs cherchées de ΔH_{1273}^0 et de ΔS_{1273}^0 a été conduit d'après le schéma qui apparaît clairement dans les deux exemples cités. Toutes les valeurs utilisées dans le calcul se rapportent à $1000^\circ \text{C} = 1273^\circ \text{K}$.

Tableau 3

Chaleur totale et entropie absolue de quelques corps à 1273°

Corps	ΔH_{298}^{1273} cal/mol	S_{1273}^0 cal/mol degré	Corps	ΔH_{298}^{1273} cal/mol	S_{1273}^0 cal/mol degré
M ₂ O (sol)	10 970	23,02	Ni (sol)	7 610	18,07
CaO (sol)	13 350	27,03	Ni (gaz)	103 150	50,73
MnO (sol)	12 730	32,3	Mo (sol)	6 470	16,31
Mg (gaz)	41 470	42,71	Mo (gaz)	160 370	50,67
Ca (gaz)	47 460	44,20	W (sol)	6 170	17,0
Mn (β)	8 690	20,11	W (gaz)	214 870	48,76
Mn (gaz)	74 570	48,70	O ₂	7 780	60,87
Fe (γ)	9 090	18,90	O	63 870	45,68
Fe (gaz)	100 540	50,32			
Co (sol)	7 530	17,50			
Co (gaz)	89 870	50,09			

Calcul de ΔH_{1273}^0 1^{er} exemple2^e exemple

Calcul de ΔS_{1273}^0

- I. $\text{WO}_3\text{Mg} = \text{MgO(sol)} + \text{W(sol)} + 1/2\text{O}_2$. $\Delta S^0 = \frac{\Delta H_f^0}{T} - \frac{\Delta H_f^0}{T} = 71,16$
(d'après nos propres résultats)
- II. $\text{MgO} = \text{Mg(gaz)} + \frac{1}{2}\text{O}_2$. $\Delta S^0 = 42,71 + 30,43 - 23,02 = 50,12$
- III. $\text{W(sol)} = \text{W(gaz)}$. $\Delta S^0 = 58,76 - 17,0 = 31,8$
- IV. $2\text{O}_2 = 4\text{O}$. $\Delta S^0 = 4(46,66 - 30,43) = 61,60$
- I-IV. $\text{WO}_3\text{Mg} = \text{Mg(gaz)} + \text{W(gaz)}$. $\Delta S_{1273}^0 = 213,0$

Les résultats des calculs sont indiqués dans le tableau 4.

Tableau 4

Chaleurs et variations d'entropie pour la dissociation des tungstates en gaz atomiques à 1000° C

Sel	ΔH_{1273}^0	ΔS_{1273}^0	$a, \text{\AA}$	$v, \text{\AA}$ du cation	Système
MoO_4Ca	806 000	201,50	5,23	1,06	Quaternaire
WO_4Mg	863 030	213,08	4,68	0,78	Monoclinique
WO_4Ca	863 040	190,700	5,2	1,06	Quaternaire
WO_4Mn	824 880	197,11	4,84	0,91	Monoclinique
WO_4Fe	814 890	195,54	4,70	0,83	"
WO_4Co	799 680	202,88	4,66	0,82	"
WO_4Ni	824 190	216,700	4,68	0,78	"

La valeur de ΔS_{1273}^0 pour tous les tungstates étudiés oscille entre 190 et 216 unités entropiques. La valeur moyenne égale 203,15. Le tableau 6 du travail cité de Kiréev donne les valeurs de ΔS_{298}^0 pour 21 corps (oxydes et sels) contenant 6 atomes par molécule. Les valeurs de ΔS_{298}^0 relatives à ces corps oscillent entre 192,9 et 217,3 unités entropiques. Les limites sont donc les mêmes (valeur moyenne: 199,55 unités entropiques). Ainsi le groupe de corps étudiés par nous obéit à la règle de Kiréev. Le fait d'avoir négligé dans les calculs indiqués la formation des composés métalliques mixtes rend peu efficaces les tentatives de recherches pour les valeurs de ΔS_{1273}^0 de lois plus particulières et plus fines de second ordre, dont l'existence a été notée par Kiréev. Il serait toutefois curieux de confronter les données du ta-

bleau 4 avec les valeurs des caractéristiques des réseaux cristallins et des forces polarisantes des cations dans la gamme des tungstates isomorphes de Mn — Fe — Co — Ni. Les valeurs de a des réseaux monocliniques de ces composés sont données dans la 4^e colonne du tableau 4. Elles suivent dans leurs variations celles du rayon de l'ion correspondant Me^{++} et, apparemment, celles des distances internucléaires des réseaux des tungstates. Nous supposons, avec Goldschmidt, que la force polarisante du cation est inversement proportionnelle au carré du rayon ionique. Dans l'avant-dernière colonne du tableau 4 nous indiquons les valeurs de r (en Å) relatives aux cations Mn — Fe — Co — Ni d'après Goldschmidt. L'influence probable de la force polarisante du cation sur la structure du sel se réduit à la diminution des distances internucléaires et au renforcement du caractère covalentiel des liaisons interatomiques, ce qui doit entraîner à son tour une diminution complémentaire de l'entropie de formation de sel à partir des gaz atomiques. Ainsi, les valeurs ΔS_{1273}^a doivent probablement augmenter à mesure de l'accroissement de $\frac{1}{r^2}$, ce que l'on peut voir en analysant les valeurs indiquées dans le tableau 4. Cf. à ce propos la fig. 6 qui montre l'existence d'une corrélation entre $\frac{1}{r^2}$ et ΔS_{1273}^a (une évaluation grossière de l'erreur probable commise sur les valeurs relatives de ΔS^a donne $\pm 1,5$ unités entropiques).

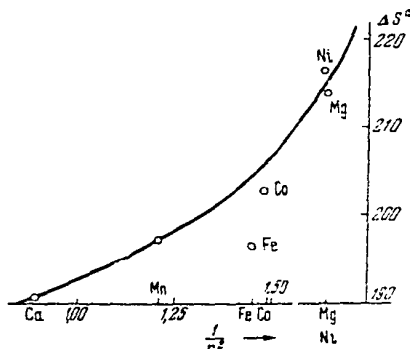


Fig. 6. Relation entre l'entropie atomique due formation des tungstates et la force polarisante des cations.

La fig. 6 montre qu'en tenant compte de la variation probablement positive de l'entropie au cours de la dissociation des composés métalliques mixtes en éléments, dans le cas de sels de Fe, Co et Ni, on améliorera la corrélation, car les valeurs existantes de ΔS_{277}^0 se placent au-dessous de la courbe de corrélation. Dans le cas d'une augmentation, elles devront s'en rapprocher.

On peut établir aussi le parallélisme entre les valeurs de ΔS^0 et les numéros atomiques ou avec les moments magnétiques effectifs des ions paramagnétiques Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Pour les valeurs de ΔH_{277}^0 on n'observe pas de telles lois. Il faut évidemment chercher des lois plus profondes reliant les propriétés cristallo-chimiques et électriques du réseau cristallin aux propriétés thermodynamiques des corps; ce problème commande, en particulier, l'étude de la polarisabilité des réseaux cristallins.

BIBLIOGRAPHIE

1. B. Schenck, Th. Dingman, Z. anorg. Chem., 116, 113, 1927.
2. B. Schenck, H. Franz, Willeke, Z. anorg. Chem., 184, 1, 1929; 206, 129, 1932.
3. Kh. Avetissian, E. Tankina, Résumé des travaux théoriques de Guintsvetov (Institut de recherches sur le traitement des métaux (non ferreux) N°1, partie 2, p. 18, 1945. En russe.
4. A. Kapoustiński, S. Charov, Doklady Akademii Nauk SSSR No. 6, 405, 1951.
5. T. Rézoukhina, Y. Guérassimov, V. Morozova, Journal Fizicheskoi Khimii 25, 93, 1951.
6. T. Rézoukhina, Y. Simanov, Y. Guérassimov, Journal Fizicheskoi Khimii, 25, 305, 1951.
7. T. Rézoukhina, Y. Simanov, V. Morozova, Y. Guérassimov, Journal Fizicheskoi Khimii 25, 359, 1951.
8. I. Raabes, B. Schenck, Z. anorg. Chem., 259, 291, 1949.
9. A. Schloemer, J. prakt. Chem., 133, 59, 1932.
10. J. Chipman, Trans. Amer. Soc. Metals, 22, 385, 1934.
11. S. Aoyama, Z. Oka, Sci. Rep. Tohoku Univ., 22, 824, 1934.
12. G. Meerson, Journal Prikladnoi Khimii, 4, 231, 1931.
13. Y. Kariakine, Réactifs chimiques purs 1947. En russe.
14. M. Hansen, Structures des alliages binaires, 1941. En russe.
15. A. Magnelli, A. Westgren, Z. anorg. Chem., 238, 268, 1938.

16. A. Boldyrev, Z. Mikhéev, G. Kovalev, V. Doubinina. Atlas radiographique, 1938. En russe.
17. Broch. Skrifter Oslo, I Mat-Nat. Klasse, 8, 1929 (cité d'après (20)
18. B. Ormont. Structures des composés minéraux, 1950. En russe.
19. M. Babitch, B. Kisliakova, Y. Oumanski. Journal Tekhnicheskoi fiziki 8, No. 2, 1938.
20. E. Eprémian, D. Harker. Journal of Metals, No. 4, 260, 1949.
21. V. Kiréev. Journal Fizicheskoi Khimii, 20, 339, 905, 1945; 21, 1946.
22. E. Britzke, A. Kapoustinski et autres. Constantes thermiques des corps minéraux 1949. En russe.
23. M. De Kay Thompson. The Total and Free Energies of Formation of the Oxides of Thirty-Two Metals. 1942. The Electrochemical Society.

Г. С. ЖДАНОВ и З. В. ЗВОНКОВА

КРИСТАЛЛОХИМИЯ РОДАНИДОВ
МЕТАЛЛОВ

G. S. JDANOV et Z. V. ZVONKOVA

LA CRISTALLOCHIMIE DES THIOCYANATES
MÉTALLIQUES

КРИСТАЛЛОХИМИЯ РОДАНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Точные методы исследования атомного строения вещества позволяют глубоко изучать строение кристаллов и молекул и дают современной химии богатый материал для развития теории химического строения, основа которой были заложены выдающимся русским химиком А. М. Бутлеровым во второй половине XIX в. Руководящей нитью в проведении этих исследований является периодический закон, открытый Д. И. Менделеевым. Менделеев придавал большое значение исследованию строения кристаллических соединений и в главе, посвященной количественному обоснованию периодического закона, писал в «Основах химии»: «таким образом в строении однородных частиц и кристаллические формы должны видеть одно из множества средств для суждений о внутреннем мире частиц и атомов, одно из орудий для завоеваний в невидимом мире молекулярной механики, составляющей главную научную цель физико-химических знаний». Одна из главных задач кристаллохимии, использующей мощные физические методы исследования атомной структуры вещества и современные представления о свойствах микрочастиц, это развитие теории химического строения. Достижение этой цели возможно путем обобщения опытных данных, полученных при планомерном исследовании строения определенных классов химических соединений.

Данная работа есть обобщение кристалло-химического исследования простых и комплексных роданидов металлов.

Постановка исследования предусматривала выяснение закономерностей строения комплексов соединений с многоатомными группами, определение валентных конфигураций в кристаллических структурах и установление характера связи металл — сера и металл — азот. По сравнению с ранее исследованными структурами тианидов [1, 2] выбор роданогруппы SCN в качестве адденда представлял значительные преимущества: 1) различные химической природы атомов серы, углерода и азота и 2) разная рассеивающая способность рентгеновских лучей крайними атомами группы родана. Кристаллохимия роданидов металлов сопоставлена со структурными данными по роданидам и тианидам.

1. КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРОСТЫХ РОДАНИДОВ

а. Строение простых роданидов типа АВ

Исходным пунктом для описания структур роданидов состава АВ может служить структура простого ионного кристалла хлорида цезия, в которой каждый ион окружен восемью соседними противоположно заряженными ионами, расположенными в вершинах куба. Для выявления природы химической связи проследим за изменением типа структуры по мере понижения симметрии структурных элементов, образующих кристалл, на примере соединений CsCl , KN_3 , KSCN , NH_4N_3 и NH_4SCN . В этих соединениях форма аниона изменится от сферической (Cl^-) к линейной центр-симметрической (N_3^-) и до линейной без центра симметрии (SCN^-); форма катиона изменится от сферической (K^+) до тетраэдрической (NH_4^+).

Для азидов калия и роданида калия выбор кристаллической структуры в основном обусловлен ионным характером связей. Тетрагональный кристалл азидов калия (рис. 1) обладает сходной с хлоридом цезия структурой, с той только разницей, что замена сферически симметричного иона хлора на линейный центр-симметричный ион N_3^- увеличивает размеры элементарной ячейки в плоскости расположения группы N_3^- , перпендикулярной к оси C , и понижает симметрию кристалла. Замена иона N_3^- на изоэлектронный ацентрический ион SCN^- приводит

к дальнейшему понижению симметрии кристалла родансда калия до ромбической, совместимой с подобием в структурах. По данным геометрического анализа [3], ионы SCN^- располагаются в плоскостях симметрии, окружая ион калия двумя

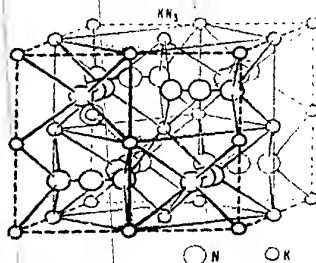


Рис. 1. Структура KN_3

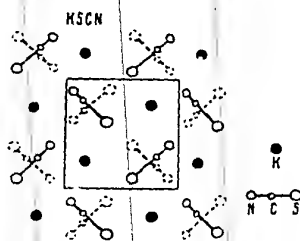


Рис. 2. Проекция структуры $KSCN$ на плоскость (110)

группами из четырех атомов одного сорта без чередования атомов серы и азота (рис. 2). При замещении в узле калия сферических ионов калия тетраэдрическими ионами аммония наряду с понижением симметрии до ромбической происходит изменение типа структуры (рис. 3), объясняемое направленностью подородных связей $NH...N$ вдоль осей тетраэдра. На четырех

атомов азота, образующих водородную связь, два атома удалены от иона аммония на расстояние 2,99 Å и два других - на расстояние 2,94 Å. Кроме того, ион аммония соединен ковалентной связью с четырьмя соседними атомами азота, находящимися в среднем на расстоянии 3,20 Å. Общее координационное число равно восьми.

Замена в азиде аммония азидной группы на роданидную группу приводит к новому понижению симметрии кристалла от

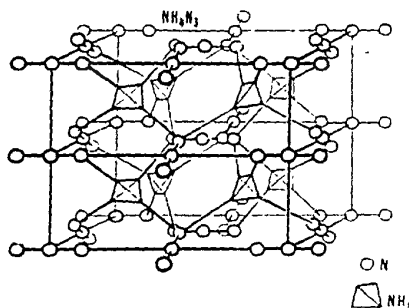


Рис. 3. Структура NH_4N_3 .

ромбической до моноклиной в роданиде аммония, построенном в указанном ряду соединений на наименее симметричных структурных элементах: NH_4^+ и SCN^- . В случае аналогичного характера межатомных связей $\text{NH} \cdots \text{N}$ и $\text{NH} \cdots \text{S}$ структура HN_3SCN могла бы быть получена из структуры NH_4N_3 путем перехода $\text{NH}_4\text{N}_3 \rightarrow \text{NH}_3\text{SCN}$, подобного переходу $\text{KN}_3 \rightarrow \text{KSCN}$. Поэтому данный кристалл представляет наиболее благоприятный случай для выяснения стремления атомов серы к образованию водородных связей. Структура кристалла NH_3SCN показывает, что и образование водородной связи участвуют только атомы азота. Вокруг каждого иона аммония (рис. 4) расположены два атома азота на почти равных расстояниях 2,99 и 3,02 Å, соответствующих водородным связям $\text{NH} \cdots \text{N}$, и два ближайших атома се-

ры — на расстояниях 3,34 и 3,43 Å, соответствующих ионным связям. Расстояния $\text{NH} \dots \text{N}$ в пределах 2,99 — 3,08 Å можно считать обусловленными прочными водородными связями молекул аммония. Принимая табличные ионные радиусы аммония 1,48 и серы 1,85 Å, получим межкатионное расстояние 3,33 Å, практически совпадающее с экспериментальным расстоянием 3,34 Å. Водородная связь имеет преобладающе ионный характер и образуется атомом водорода с наиболее электроотрицательными

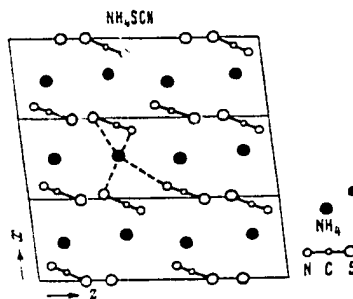
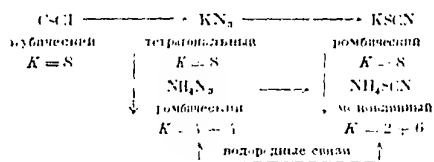


Рис. 4. Проекция структуры NH_4SCN на плоскость (101)

атомами. Атом азота обладает значительно меньшим размером и более электроотрицательным характером, чем атом серы, и поэтому в роданиде аммония водородная связь образуется между ионом аммония и атомом азота роданогруппы.

В рассмотренном ряду структур сохраняется общее координационное число катиона, равное, как и у CsCl , $K = 8$. Уменьшение мотива структуры конечного члена ряда NH_4SCN связано одновременно сосуществованием водородных связей и ионных связей. Таким образом, приходим к следующему важному выводу: в кристаллах типа АВ с трехатомными группами изменение симметрии структурных элементов приводит к изменению сингонии или пространственной группы; мотив структуры не зависит от симметрии структурных элементов кристалла

и определяется характером химической связи. Эта закономерность наглядно иллюстрируется следующей схемой:



Для верхнего ряда соединений мотив структура постоянен и остается таким же, как в хлориде цезия, несмотря на существенное изменение симметрии их структурных элементов. Для нижнего ряда соединений происходит изменение мотива структур под влиянием изменения природы химической связи.

6. Строение иона родана

В кристаллохимической литературе приводятся неправильные данные относительно строения иона родана SCN^- . Так, с помощью геометрического анализа структуры KSCN было найдено [5], что ион SCN^- обладает линейной конфигурацией с межатомным расстоянием $\text{S}-\text{C}$ 1,78 Å, близким к расстоянию, ожидаемому для одинарной ковалентной связи серы с углеродом. В рентгенографических исследованиях [4] изоморфных соединений KSCN и TlSCN при расчете интенсивностей отражений по методу проб и ошибок принято, что ион SCN^- имеет треугольную конфигурацию с валентным углом 125—130° и межатомное расстояние $\text{S}-\text{C}$ 2,12—2,27 Å, которое далеко выходит за пределы расстояний, определяемых ковалентной связью.

Уточнение строения иона родана проведено на основе расшифровки структуры кристалла роданида аммония [5]: $\text{S}-\text{C}$ 1,58 ± 0,02 Å и $\text{C}-\text{N}$ 1,24 ± 0,02 Å. Экспериментально найденное линейное расположение атомов в ионе SCN^- соответствует представлению о направленности связей атома углерода, образуемых sp-электронами атома и направленными под углом

180° ($=C=$ и $-C\equiv$). Как показывает сравнение с межатомными расстояниями сера — углерод с разной кратностью связей $S-C$ 1,81, $S=C$ 1,61 и $S\equiv C$ 1,47 Å и соответствующими расстояниями углерод — азот $C-N$ 1,47, $C=N$ 1,27 и $C\equiv N$ 1,15 Å, экспериментальные расстояния в ионе родана наиболее близки по кратности к двойным связям $S=C=N^+$. Наблюдаемое отклонение найденных расстояний связано с распределением общего электронного облака под взаимным влиянием химически разнородных атомов серы, углерода и азота в трехатомном линейном ионе родана. Идея о взаимном влиянии атомов составляет важную часть теории химического строения вещества А. М. Бутлерова.

Характерно, что из двух возможных изомерных роданистых водородных кислот $H-N=C=S$ и $H-S-C\equiv N$ по микрополновым спектрам обнаружен [6, 7] лишь один изомер



разованием молекулы переводит атом азота в его основное трехвалентное состояние, причем атом серы остается в своем основном двухвалентном состоянии. Сохранение кратности связи и типа валентного состояния атомов серы и углерода обуславливает постоянство межатомного расстояния $S-C$ в ионе и молекуле.

в. Строение роданидов типа AB_2

Для выяснения зависимости характера упаковки структурных элементов в кристалле от химического состава было проведено дальнейшее усложнение состава до AB_2 . С этой целью исследована [8] структура ионного кристалла $Ba(SCN)_2 \cdot 2H_2O$ (рис. 5), обусловленная законом упаковки линейных трехатомных групп SCN^- . Имеются два структурно различных типа ионов SCN^- . Эквивалентные ионы SCN^- располагаются парно антипараллельно друг другу в плоскостях xy и yz и

$y = 1/2$. Неэквивалентные пары ориентируются вдоль осей [001] и [201] элементарной ячейки под углом, близким к прямому. Упаковка ионов SCN^- определяется межмолекулярными радиусами атомов. Это видно из рис. 5, на котором изображены контуры атомов с использованием литературных межмолекулярных радиусов $r_S = 1,85$; $r_N = 1,5$ и $r_O = 1,4$ Å. Экспериментальные межмолекулярные радиусы в роданиде

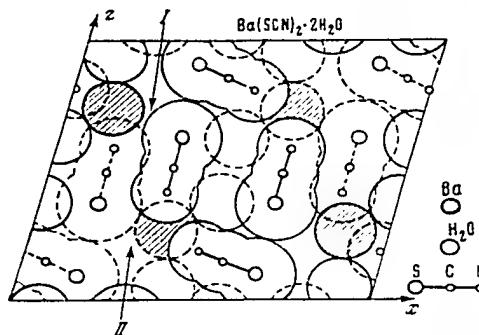


Рис. 5. Проекция структуры $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на плоскость (101)

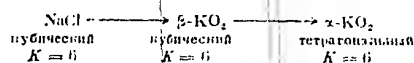
бария получены из наименьших расстояний между одинаковыми атомами: $r_S = 1,85$ ($\text{S}_{\text{II}} - \text{S}_{\text{II}}$); $r_N = 1,66$ ($\text{N}_{\text{I}} - \text{N}_{\text{II}}$) и $r_O = 1,36$ Å ($\text{O}_{\text{II}} - \text{O}_{\text{II}}$). Эти расстояния согласуются друг с другом, за исключением межмолекулярного радиуса азота, для которого отсутствует непосредственное соприкосновение атомов азота соседних роданидогрупп, раздвигаемых ионом бария. Ион бария Ba^{2+} несимметрично окружен четырьмя атомами азота, двумя атомами серы и двумя молекулами воды. На соответствующих экспериментальных межатомных расстояниях, принимая ионный радиус $\text{Ba}^{2+} = 1,35$ Å, находим наименьшие эффективные ионные радиусы $r_S = 2,01$, $r_N = 1,47$ и ионно-дипольный радиус $r_O = 1,45$ Å.

Приведенный расчет межатомных расстояний показывает, что между ионами бария и атомами серы иона родана отсутствует плотный контакт (см. стрелку 1 на рис. 5) вследствие более сильного электростатического взаимодействия ионов бария с атомами азота, чем с атомами серы. Этим объясняется то, что найденный эффективный ионный радиус серы $r_S = 2,01 \text{ \AA}$ заметно больше межмолекулярного радиуса $r_S = 1,85 \text{ \AA}$; для измеренного ионного радиуса азота в соответствии с изложенным наблюдается сжатие.

В результате неравномерного электростатического взаимодействия получаются значительные пустоты (см. стрелку 11 на рис. 10) в кристаллической решетке, отчасти заполняемые молекулами воды, связанными ионно-дипольным взаимодействием. При замене большого иона Ba^{++} ($r = 1,35 \text{ \AA}$) на меньший по размеру ион Ca^{++} ($r = 0,99 \text{ \AA}$), повидимому, за счет заполнения избыточного свободного пространства молекулами воды образуются кристаллы $Ca(SCN)_2 \cdot 3H_2O$ с повышенным содержанием воды по сравнению с кристаллами $Ba(SCN)_2 \cdot 2H_2O$.

Роль многоатомных групп в образовании структуры можно еще больше пояснить сравнением структур, включающих трехатомные группы, с соответствующими структурами, содержащими двухатомные группы. Мотив структуры ряда кристаллов с двухатомными группами можно вывести из структуры простого ионного кристалла хлорида натрия, в которой каждый ион окружен шестью противоположно заряженными ионами, расположенными в вершинах октаэдра. Переход от структуры хлорида натрия, структурные частицы которого обладают сферической симметрией, к структурам с двухатомными группами ясно виден из рассмотрения исследованных нами [9] низко- и высокотемпературных α - и β -модификаций NaO_2 и KO_2 . В этих кристаллах наблюдаются полиморфные превращения, связанные с изменением симметрии структурных узлов в кристалле. Это приводит, как правило, к понижению симметрии высокотемпературной модификации. Таким образом, в кубической решетке β - NaO_2 и β - KO_2 узлы, занятые группами O_2^{2-} , обладают сферической симметрией, совпадающей с симметрией

ионов Cl^- . В отличие от преобразования структур с трехатомными группами появляется промежуточная β -фаза



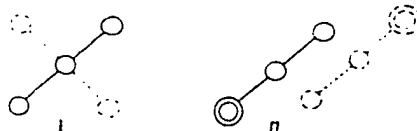
Явление полиморфизма отражает влияние двух важных кристаллографических факторов построения кристаллов, а именно: стремление к осуществлению: 1) плотной упаковки и 2) высокой симметрии. Так, α -модификация обладает более плотной упаковкой структурных элементов, но менее высокой симметрией, чем β -модификация. В кристаллах с трехатомными группами проявляется в первую очередь стремление к осуществлению плотных упаковок. Поэтому в этих кристаллах не наблюдается полиморфный переход, отвечающий $\beta \rightarrow \alpha$ превращению.

Общим правилом как для органических [10], так и для неорганических кристаллов является то, что понижение симметрии кристалла сопровождается увеличением коэффициента компактности упаковки кристалла. Это правило можно распространить на полиморфные и морфотропные превращения. Нельзя согласиться с распространениями в кристаллохимии [11] утверждениями Гольдшмидта, что главным фактором, вызывающим полиморфные и морфотропные переходы в неорганических структурах, является изменение поляризации, связанное с изменением температуры. Примитивные поляризационные представления, развитые в ранний период кристаллохимии, часто не отражают реальной природы структурных превращений даже в простых кристаллах.

Образование структур кристаллов с асферическими группами на основе простых плотных упаковок сферических частей приводит к различным типам плотных упаковок многоатомных групп. Сходство упаковок двухатомных и трехатомных групп находим в структурах, образованных посредством деформаций решетки NaCl, например K_2O , NaCN и NaN_3 , в которых все линейные группы соответственно вытянуты параллельно исходным осям симметрии [100], [110] и [111] кубического кристалла типа NaCl. В то же время наблюдаем различие упаковок в структурах с двух- и трехатомными группами, если и

последнем случае структура содержит достаточно большие катионы. Этим объясняется различие в мотивах построения структур KO_2 и KN_3 .

Подобно плотным шаровым упаковкам, тип которых определяется упаковкой анионов и размещением катионов по дыркам, общий тип плотной упаковки анионов в кристаллах с трехатомными линейными группами не зависит от химического состава (AB или AB_2). Так, в кристаллах с трехатомными линейными группами имеются два характерных типа плотных упаковок, примерами которых могут служить структуры KSCN и $\text{Ba(SCN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В обоих случаях группы распределяются попарно в разных плоскостях. Элементы упаковок имеют вид (схемы I и II):



Группы располагаются либо взаимноперпендикулярно (I), либо антипараллельно (II), образуя бесконечные ленты, причем в случае параллельного расположения ориентации групп в соседних лентах взаимноперпендикулярная. Оба вида упаковок с различными вариациями встречаются как в структурах состава AB , так и в структурах состава AB_2 . Это можно видеть на примере структур 1) KSCN , $\text{Sr(N}_3)_2$ (рис. 6) и 2) $\text{Ba(SCN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NH_4I_3 (рис. 7). Разнообразные вариации этих упаковок не укладываются в схемы плотных шаровых упаковок, что видно на примере структуры $\text{Sr(N}_3)_2$.

Обобщение кристаллохимических данных на основе только принципа плотных упаковок не исчерпывает многообразия закономерностей строения твердого тела. Этот принцип соответствует картине взаимодействия твердых шаров, истиннейшей приближенным выражением закона взаимодействия атомов твердого тела. Поэтому отклонения от схемы плотных упаковок неизбежно встречаются в кристаллических структурах. Классификация кристаллических структур по характеру химической

связи приводит к установлению рациональных типов структур и позволяет объяснить различие в свойствах кристаллов. В свою очередь, по мере накопления кристаллохимического материала представления о порядке химической связи значительно расширяются и позволяют установить новые закономерности, ранее еще недостаточно изученные.

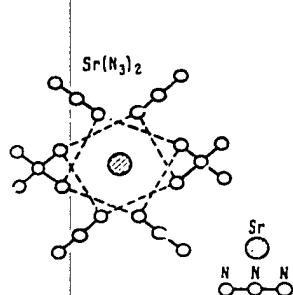


Рис. 6. Проекция структуры $Sr(N_3)_2$ на плоскость (011)

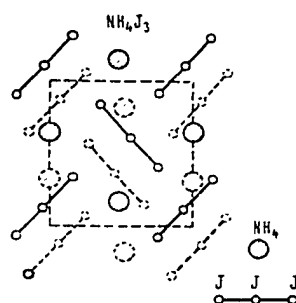


Рис. 7. Проекция структуры NH_4J_3 на плоскость (011)

Отдельные отклонения от принципа плотных упаковок встречаются и в рассматриваемых структурах. Так, в кристалле NH_4SCN пространственное расположение групп SCN обусловлено направленностью водородных связей $NH \dots N$ к вершинам тетраэдра; в кристалле $Ba(SCN)_2 \cdot 2H_2O$ неравномерное окружение ионов бария атомами серы и азота определяется разной силой ионной связи химически разнородных атомов.

Несмотря на отклонения, встречающиеся в структурах, идея плотных шаровых упаковок имеет большое значение в кристаллохимии, так как помогает систематизировать различные мотивы структур по сравнительно небольшому числу геометрически возможных типов. Теория плотных шаровых упаковок наиболее полно разработана Н. В. Беловым [12], и ее выводы нашли плодотворное применение как при анализе строения, так и при расшифровке сложных структур неорганических соединений. Желательно дальнейшее развитие этой теории

и применении к кристаллам, содержащим разнообразное по геометрическим конфигурациям многоатомные группы.

Следует отметить, что мотив структуры CsCl можно осуществить и с трехатомными угольными группами [13] для KO_4 и пространственной группе $\text{C}_{4v}^{\text{II}} - \text{J}_{\text{тет}}$ тетрагональной симметрии. Вопрос о строении линейных и угольных трехатомных молекул и понов требует специального рассмотрения.

г. Строение роданидов типа ABC

Обзор строения ионных кристаллов следует дополнить рассмотрением строения роданидов металлов с преобладающим ковалентным характером связи металл — сера. В качестве объекта исследования были выбраны молекулярные кристаллы состава ABC HgXSCN , где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, так как исследование строения галогенроданидов ртути позволяет выяснить природу связи ртути с роданогруппой, а также установить кристаллические закономерности, обусловленные заменой атома галогена на трехатомную группу SCN^- при переходе от соединений HgX_2 к соединениям HgXSCN . Кристаллографические данные позволяют предположить наличие изоморфизма для HgClSCN и HgBrSCN . Рентгенографические исследования показали, что эти кристаллы обнаруживают морфотропное превращение, подобно кристаллам HgCl_2 и HgBr_2 . В отличие от упаковок структурных элементов в роданиде бария молекулы и структурах HgXSCN упакованы весьма плотно, и в этих кристаллах отсутствуют пустоты, которые могли бы быть заняты молекулами воды. Отсутствие склонности к образованию кристаллогидратов определяется возможностью образования молекулярного кристалла с плотной упаковкой атомов.

В структурах HgXSCN (рис. 8) проявляется свойственное кристаллическим молекулярным соединениям ртути октаэдрическое окружение. Вокруг атома ртути расположены: в диаметрально противоположных вершинах атома галогена и серы, образующие линейное молекулярное соединение с атомом ртути, и в каждой паре соседних вершин — по два атома галогена и азота соседних молекул. В целом пятиатомная молекула HgXSCN имеет угольное строение, согласно направленности связей,

образуемых р-электронами атома серы; sp-электроны атома ртути дают линейную конфигурацию. В этих кристаллах связи

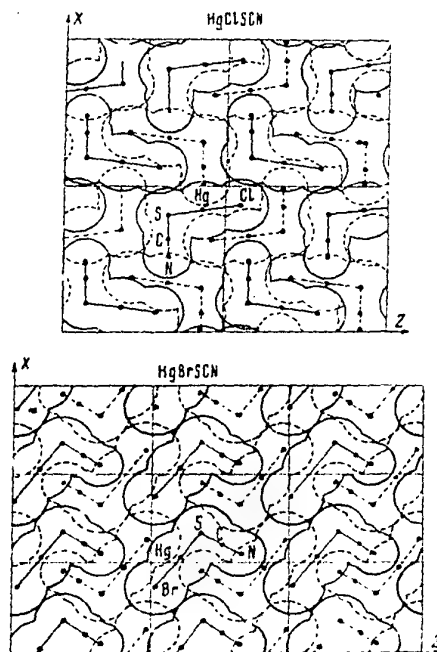


Рис. 8. Проекция структур:
а — HgClSCN на плоскость (101); б — HgBrSCN на плоскость (101)

X — N_g — S обладают линейной конфигурацией с небольшим отклонением (на 6° для HgClSCN и на 1° для HgBrSCN).

Отклонение угла связей от 180° в указанных пределах вызвано силами межмолекулярного взаимодействия атомов ртути

с атомами галогенов и азота соседних молекул. Именно в отношении величины валентных углов наиболее часто проявляется различие строения газовых молекул и молекулярных кристаллических соединений, обусловленное усложнением химического взаимодействия атомов под действием поля кристалла.

Экспериментальные межмолекулярные расстояния в HgXSCN (табл. 1) хорошо согласуются с литературными данными (межмолекулярные радиусы серы 1,85, хлора 1,80 и брома 1,95 Å) и расстояниями, найденными в $\text{Ba(SCN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1

Межмолекулярные радиусы	HgXSCN	
	$\text{X} = \text{Cl}$	$\text{X} = \text{Br}$
$\text{Hg} - \text{Hg}$	2,05	2,07
$\text{S} - \text{S}$	1,87	1,83
$\text{X} - \text{S}$	1,78	1,82

Изменение величины межмолекулярного радиуса брома от 1,82 до 1,97 Å (для атомов брома, расположенных вдоль оси a кристалла HgBrSCN) обусловлено изменением межмолекулярного радиуса атомов, соединенных ковалентной связью ($\text{Hg} - \text{X}$), в зависимости от угла, образуемого направлением радиуса с линией связи атомов. Наблюдаемый эффект указывает на деформацию электронного облака атома брома при образовании ковалентной связи с атомом ртути. Валентные электроны притягиваются в направлении линии связи из-за повышения концентрации электронного облака в пространстве между атомами, что приводит к сокращению межмолекулярного радиуса в направлении линии связи. Значительное сокращение радиуса брома на 0,15 Å в HgBrSCN объясняется благоприятным расположением атомов брома соседних молекул в этой структуре для проявления максимального эффекта.

При современной повышенной точности определения координат атомов в структурах следует учитывать описанный эффект в расчетах величин межмолекулярных радиусов. Соответствующие радиусы в молекулярных структурах при

аналогичном характере межмолекулярного взаимодействия достигаются практически одинаковыми. Выдвигаемое предположение о непостоянстве межмолекулярных радиусов в противоположность ковалентным обусловлено, вероятно, недостаточной точностью структурных данных и не имеет физического обоснования.

Примеры постоянства соответствующих межмолекулярных радиусов мы находим в молекулярных структурах HgClSCN и HgBrSCN . В этих структурах характер упаковки молекул аналогичен. В обеих структурах группы атомов N-Hg-S и SCN соседних молекул располагаются антипараллельно. При этом, в отличие от структуры HgClSCN , в структуре HgBrSCN можно выделить ленты структурных элементов, вытянутые вдоль определенного направления (ряды атомов Br , Hg , SCN вдоль оси a). Как показывают данные табл. 1, межмолекулярные радиусы в обеих структурах постоянны с точностью $\pm 0,02$ Å. Постоянство межмолекулярных расстояний видно также из равенства расстояний $(\text{Hg} \dots \text{S}) = (\text{Hg} \dots \text{N}, \text{C}, \text{S})$ соседних молекул, разделенных роданидной группой. В HgClSCN это расстояние равно 5,98 Å, а в HgBrSCN — 5,96 Å. Отсюда для обеих кристаллов вытекает равенство расстояний $\text{Hg} - \text{N}$ $2,80 \pm 0,01$ Å.

Особый интерес представляет различие расстояния $\text{S} - \text{X}$ соседних молекул, лежащих в одной плоскости. Экспериментальные и вычисленные расстояния соответственно равны $\text{S} - \text{Cl}$ 3,44 и 3,65 Å, $\text{S} - \text{Br}$ 3,84 и 3,80 Å. Связные межмолекулярные расстояния $\text{S} - \text{Cl}$ находят, по-видимому, в связи с тем фактом, что угол $\text{Cl} - \text{Hg} - \text{S}$ более деформирован, чем угол $\text{Br} - \text{Hg} - \text{S}$. Деформации валентного угла под действием межмолекулярных сил сопровождается увлечением распределения молекул в кристалле и не отражается заметным образом на межатомных расстояниях в самой молекуле (табл. 2).

Анализ экспериментальных межатомных расстояний в молекулах HgXSCN ($\text{Hg} - \text{Cl}$ 2,29, $\text{Hg} - \text{Br}$ 2,44 и $\text{Hg} - \text{S}$ 2,32 Å) показывает, что ртуть образует укороченные связи как с атомами хлора и брома, так и с атомами серы роданидгруппы. Это видно из сравнения с рассчитанными межатомными расстояниями для обычной ковалентной связи при радиусе атома ртути

Таблица 2

Межатомные расстояния	HgXSCN	
	X — Cl	X — Br
Hg—S	2,31	2,32
Hg—X	2,29	2,44
2(Hg—N)	3,08	3,23
2(Hg—N)	2,80	2,80

1,44 Å (Hg—Cl 2,43, Hg—Br 2,58 и Hg—S 2,48 Å). За последние 25 лет появилось значительное число работ по исследованию галогенных соединений ртути, в которых определены расстояния ртути — галоген, заметно расходящиеся в отдельных работах. Наиболее точные расстояния Hg—Cl и Hg—Br установлены при исследовании [14] структур HgXSCN. В этой работе обнаружен также эффект укорочения связи ртути с серой. Подобный эффект известен, кроме соединений ртути, также для соединений бора и других элементов. Важным результатом рентгеноструктурного анализа является установление способности атомов с незаполненной валентной электронной оболочкой давать укороченные связи с присоединенными атомами.

Другим важным обстоятельством для выяснения природы кратных связей является существенное укорочение расстояния S—C и некоторое удлинение расстояния C—N в ковалентной роданогруппе. Это видно из сравнения суммы вычисленных и экспериментальных расстояний S—C и C—N 2,96 и 2,80 Å для молекулы HgXSCN и подтверждается исследованиями [15] микропозиционных спектров изомерных соединений CH₃NCS (C—H 1,09, C—N 1,47, N—C 1,22, C—S 1,56 Å) и CH₃SCN (C—H 1,09, C—S 1,81, S—C 1,61 и C—N 1,21). Для понимания природы данного явления существенно рассмотрение экспериментальных данных. Весьма интересно, что общая длина связей S—C и C—N в ионе родана 2,82, в ковалентной роданогруппе 2,80 и ковалентной изо роданогруппе 2,78 Å практически постоянна. (Подобное постоянство находим и в ионе азидата 2,30 Å и ковалентной азидной группе 2,34 Å). В этих

структурах обнаружено постоянство суммы межатомных расстояний, проявляющееся в отклонениях отдельных межатомных расстояний от сумм радиусов, вычисленных для разной кратности связей.

Для объяснения расстояния $Hg-S$ 2,53 Å в металинабарите $Hg-S$ следует обратиться к кристаллохимии галогенидов соединений ртути.

Таблица 3

Соединение	Координационное число ртути	Расстояние $Hg-X$, Å
HgF_2	8	2,40
$HgCl_2$	2	2,29
$HgBr_2$	2	2,44
HgI_2	4	2,78

Из приведенных в табл. 3 данных по координационным числам и межатомным расстояниям виден переход от ионного типа связи в HgF_2 через молекулярные соединения $HgCl_2$ и $HgBr_2$ к ковалентному типу связи в HgI_2 . В структуре $Hg-S$ (подобно HgI_2) вокруг атомов ртути образуется тетраэдр из атомов серы на расстояниях, соответствующих обычным ковалентным связям, образованным sp^3 -электронами.

д. Строение роданидов типа ABC_2

Строение двойных солей роданидов металлов интересно было изучить при сочетании компонентов с различным характером химической связи $KSCN$ и $Hg(SCN)_2$. Были исследованы аморфные кристаллы [16] $ASCN \cdot Hg(SCN)_2$, где $A = K^+$, NH_4^+ . Эти соединения принадлежат к типу двойных солей, так как в кристалле можно выделить молекулярные группы $Hg(SCN)_2$ (рис. 9). Атом Hg связан с атомами серы S_1 и S_2 двух групп родана, лежащими под углом 155°. Кроме того, к атому ртути подходит еще два атома S_2 ионов родана, находящихся в различных плоскостях. Азотными ионами группы

родана направлены к ионам калия (аммония) и создают вокруг них окружение из атомов азота.

В структурах HgClSCN и HgBrSCN расстояния $\text{Hg} - \text{Cl}$, $\text{Hg} - \text{Br}$ и $\text{Hg} - \text{N}$ соседних молекул давали указание о довольно сильном электростатическом взаимодействии этих ато-

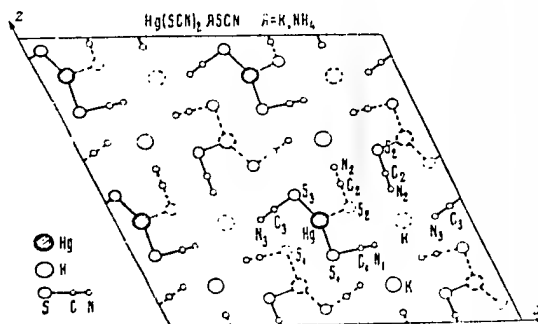


Рис. 9. Проекция структуры $\text{Hg(SCN)}_2 \cdot \text{AsCN}$ на плоскость (101)

мов. В структурах $\text{KSCN} \cdot \text{Hg(SCN)}_2$ и $\text{NH}_4\text{SCN} \cdot \text{Hg(SCN)}_2$ об этом говорит большая деформация валентного угла $\text{S} - \text{Hg} - \text{S}$ за счет дополнительного электростатического взаимодействия роданогруппы с ионами калия.

Из тройных родановых соединений исследованы [17] $\text{CsBaCu}_2(\text{SCN})_7$ и $\text{CsBaAg}_2(\text{SCN})_7$, для которых установлены только элементарные ячейки и пространственные группы, тогда как структуры не были определены.

II. КРИСТАЛЛОХИМИЯ ТЕТРАКОМПЛЕКСНЫХ РОДАНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Основным методом определения структуры сложных неорганических соединений является построение электронной плотности кристалла. Сложность расшифровки структуры определяется числом параметров атомов, входящих в структурах

роданидов металлов до 20-30 параметров. Поэтому при проведении систематических рентгенографических исследований определенного класса химических соединений необходим отбор характерных соединений. Так, для комплексных роданидов металлов характерно образование комплексов с четверной и шестерной координацией роданогруппы вокруг металла-комплексобразователя. Вообще, в комплексных соединениях металлов эта координация наиболее распространена и, казалось, наиболее изучена. Однако введение роданогруппы во внутреннюю сферу различных комплексобразователей позволило открыть ряд новых существенных фактов по природе химического строения комплексных соединений металлов.

Известны два типа комплексных тетрароданидов металлов AB и A_2B (где A — одно- или двухзарядные ионы металла, B — тетрародановый комплекс металла):

а. Строение комплексного роданида ртути типа AB

Была исследована [18] структура кристалла $CoHg(SCN)_4$ (рис. 10). Джеффри определил расстояние $Hg - S$ 2,5 Å в тетра-

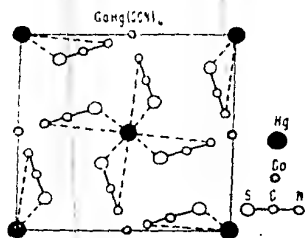


Рис. 10. Проекция структуры $CoHg(SCN)_4$ на плоскость (110)

эдрические углы $S - Hg - S$ 120 и 104; остальные межатомные расстояния не установлены. Комплекс имеет ковалентные тетраэдрические связи $Hg - S$. Для выяснения вопроса о при-

роде связей в тетраэдрических комплексах и об изменении их симметрии следует рассмотреть структуры соединений типа A_2B .

б. Строение комплексов роданида кобальта типа A_2B

Строение кристалла $A_2Co(NCS)_4 \cdot 4H_2O$ ($A = K^+, NH_4^+$) видно из проекции структуры (рис. 11). Пространственное расположение атомов можно представить составленным из объемноцентрированной решетки тетраэдрических ионов $Co(NCS)_4^{2-}$.

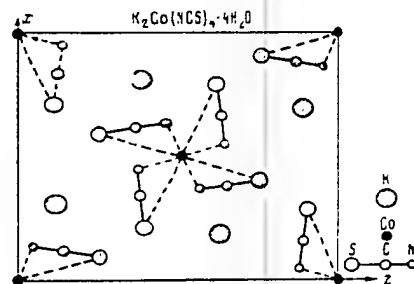


Рис. 11. Проекция структуры $K_2Co(NCS)_4 \cdot 4H_2O$ на плоскость (101)

Узлы которой окружены октаэдрами ионов калия. Октаэдры связаны двумя противоположными ребрами вдоль оси y . Сложное химическое соединение $K_2Co(NCS)_4$ обладает упаковкой структурных элементов типа антирутила. Тетраэдрический комплекс $Co(NCS)_4^{2-}$ из всех своих элементов симметрии сохраняет в кристалле только ось симметрии 2-го порядка. Это соответствует двум структурно различным видам группы роданида в кристаллической решетке $(SCN)_1$ и $(SCN)_2$.

Вследствие размещения молекул воды в пустотах объемноцентрированной решетки $K_2Co(NCS)_4 \cdot nH_2O$ возможен непрерывный переход от гидратированного кристалла до безводного кристалла при сохранении кристаллической ячейки. На химической литературе известно, что содержание кристаллизаци-

ионной воды уменьшается с возрастанием размера радиуса иона щелочного металла (или аммония), образуются $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NCS})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Co}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{CsCo}(\text{NCS})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Взаимная ориентация тетраэдрических ионов $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ в решетке ограничена расстоянием между атомами серы S_1 и S_{11} порядка межмолекулярного взаимодействия 3,45 Å. Связь между соседними ионами $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ осуществляется посредством слабого электростатического взаимодействия ионов калия с окружающими каждый из них четырьмя атомами серы, находящимися на расстояниях 3,67, 3,59, 3,60, 3,76 Å. Кроме того, ион калия граничит с двумя атомами азота. Эти две связи значительно отличаются по длине: длины связей $\text{K} - \text{N}_1$ и $\text{K} - \text{N}_{11}$ равны, соответственно, 2,62 и 3,37 Å. Исходя из неравноценности этих связей, можно выделить в кристаллической решетке структурный элемент в виде молекулы $\text{K}_2\text{Co}(\text{NCS})_4$. Значительное различие в радиусах катионов и комплексных анионов не допускает образования в случае A_2B простой структуры с высокой координацией и симметрией вокруг ионов калия, в результате чего наблюдается стремление к образованию даже молекулярной структуры. Сравнение структур AB и A_2B тетракомплексных роданидов показывает, что комплексный ион в этих структурах обладает соответственно симметрией 4 и 2. Понижение симметрии комплекса при изменении состава AB до A_2B объясняется переходом к молекулярной структуре.

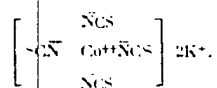
Для выяснения природы химической связи в изородановом комплексном ионе $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ определено строение этого иона. Как видно по межатомным расстояниям $\text{Co} - \text{N}$ 2,15 Å, комплекс кобальта $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, сохранив тетраэдрическую направленность ковалентных связей, обладает преимущественно ионным характером связи $\text{Co} - \text{N}$. Преобладающе ионный характер связи тетраэдрических комплексов двухвалентного кобальта подтверждается магнитными данными. Меллор и Гольдберг (см. [21]) для $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ нашли $\mu_{\text{эф}} = 4,16$ рБ, что соответствует трем неспаренным электронам иона Co^{2+} на 3d-орбите. Из сопоставления рентгеновских данных по межатомным расстояниям, величии магнитных моментов для кристал-

лов $\text{A}_2\text{Co}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и трех кубических кристаллов, в которых атом кобальта связан с атомами азота (табл. 4), следует, что природа связи в соединениях двухвалентного и трехвалентного кобальта различна.

Таблица 4

Соединение	Расстояние Co—N, Å	Магнитный момент, μВ
$\text{A}_2\text{Co}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,15	4,16
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$	2,5	4,96
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	1,9	0
$\text{A}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$	2,04	0

Исходя из строения электронной оболочки иона Co^{2+} , следует написать формулу комплексного роданида кобальта в виде



Возникновение ионной связи в комплексах кобальта зависит от валентного состояния атома кобальта и степени электроотрицательности координированных групп. Эти условия соблюдаются в комплексе $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, где имеются двухвалентный кобальт Co^{2+} и электроотрицательный атом азота иона роданида SCN^- . В структурах $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ и $\text{A}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, содержащих трехвалентный кобальт, связи Co—N имеют преобладающе ковалентный характер, и в структуре $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$, имеющей двухвалентный кобальт, связи Co—N являются ионно-ковалентными.

Из химии ртути и платины известно, что эти элементы проявляют стремление к ионноковалентному сочетанию с роданогруппой вследствие электроотрицательного характера самих элементов. Подтверждением этого обстоятельства является расстояние Hg—S 2,5 Å в кристалле $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$, соответствующее ковалентной связи между атомами ртути и атомами серы роданогруппы. В результате исследования [20] строения комплексных роданидов различных металлов открыто наличие двух

изомерных форм (со связями металл — сера и металл — азот) для комплексных соединений с линейными трехатомными группами. В монографии А. А. Гринберга [21] приведены интересные данные по нитро-нитритноизмерии ксантосолей. В отношении роданогруппы сказано: «Одно время Верне» полагал, что ему удалось обнаружить солевую изомерию также для комплексов, заключающих координированную роданогруппу. Однако позднейшие исследования не подтвердили этого предположения. Таким образом, нитро-нитритноизмерия является пока единственно известным примером солевой изомерии комплексов». Применение рентгенографического метода для исследования комплексных роданидов позволило расширить область структурной изомерии и установить природу химической связи в изомерах.

Образование комплекса $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ лежит в основе характерной реакции для иона Co^{2+} , применяемой в аналитической химии для открытия кобальта. При повышении концентрации водного раствора происходит диссоциация псороданового комплексного иона кобальта $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ с образованием гидратированного иона Co^{2+} , что сопровождается изменением цвета раствора от синего до красного. Непрочность внутренней сферы комплекса $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ является следствием воеобладания ионного характера связей.

Для выяснения изменения природы химической связи в зависимости от природы металла был исследован ряд комплексометаллоид второй группы периодической системы элементов (цинк, кадмий, ртуть), также образующих тетрародановые комплексы.

и. Строение комплексных роданидов цинка, кадмия и ртути типа A_2B

Цинк, кадмий и ртуть образуют кристаллические комплексные соединения с различным содержанием молекул воды $\text{K}_2\text{Zn}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cd}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$. Подобные рентгенографические данные [22] и равенство интенсивностей отражений рентгеновских лучей показывают изоморфизм $\text{K}_2\text{Zn}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Cd}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, что обуслов-

лено незначительным различием в величинах ионных радиусов цинка Zn^{2+} 0,74 Å и кобальта Co^{2+} 0,72 Å. Таким образом, установлено, что цинк, как и кобальт, образует изородансый комплекс. Магнитный критерий характера химической связи не применим к соединениям цинка, которые диамагнитны, как

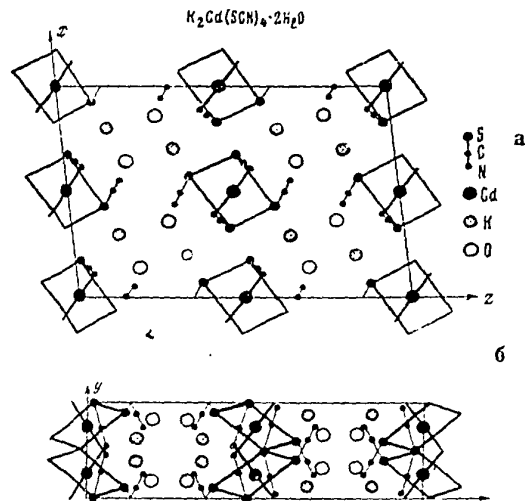


Рис. 12. Проекция структуры:
а - $K_2Cd(SCN)_4 \cdot 2H_2O$ на плоскость (010); б - на плоскость (011)

для ионных связей, так и для ковалентных связей. Рентгенографическое исследование комплексных роданидов дает указание о преобладающе ионном характере связей двухвалентного кобальта и цинка.

В кристалле $K_2Cd(SCN)_4 \cdot 2H_2O$ открыта новая валентная конфигурация связей кадмия (рис. 12). Атом кадмия окружен четырьмя атомами серы ($2S_I$ и $2S_{II}$), расположенными на

равных расстояниях 2,66 Å и вершинах прямоугольника со сторонами ($S_I - S_{II}$) 3,47 и 3,90 Å. Кроме того, атом кадмия связан с двумя атомами азота ($2 N_I$) роданогруппы комплексов кадмия из соседних элементарных ячеек, находящихся на расстояниях 2,45 Å. Вдоль оси z кристалла образуется бесконечная цепь октаэдров ($2S_-$; $2S_{II}$ и $2N_I$), координированных вокруг атомов кадмия. Хотя атомы серы и атомы азота входят по внутреннюю сферу комплекса кадмия, по природе связей кадмий — сера и кадмий — азот существенно различается. Связи кадмий — сера являются преобладающе ковалентными и образуются dsp^2 -электронами атома кадмия. Судя по межатомным расстояниям, равным примерно 2,52 Å для ковалентной связи и 2,87 Å для ионной связи, найденное расстояние 2,66 Å можно характеризовать как промежуточную связь между ковалентной и ионной связями. Связи кадмий — азот являются ионными.

Образование квадратной планетной конфигурации характерно, помимо двухвалентных никели, палладия и платины, также и для двухвалентных меди и серебра. Из элементов второй группы периодической системы только кадмий проявляет стремление использовать d -электроны для участия в образовании химической связи. Из анализа структуры $K_2Cd(SCN)_4 \cdot 2H_2O$ можно сделать вывод о неравноценности связей кадмия с участием и без участия d -электронов. Различие в строении комплексов соединений кадмия и цинка проявляется также в образовании октаэдрических связей в структуре $Cd(NH_3)_4Cl_2$ ($2Cd - N$, $4Cd - Cl$) по сравнению с тетраэдрическими связями в структуре $Zn(NH_3)_4Cl_2$ ($2Zn - N$, $2Zn - Cl$). Взаимное расположение соседних комплексов в плоскости (xy) определяется расстояниями $S_I - S_{II}$ 3,65 и 3,62 Å, из значений которых получен средний межмолекулярный радиус серы 1,82 Å. Расстояние между атомами азота соседних комплексов, расположенных вдоль оси z , $N_I - N_{II}$ — 2,87 Å.

Весьма интересна роль атомов азота N_{II} роданогруппы в образовании структуры. Эти атомы образуют сильные водородные связи $N_{II} \cdots HO$ с молекулами воды, что видно из укороченных расстояний $N_{II} \cdots O$ — 2,73 Å. По литературным данным, расстояние водородной связи $N \cdots HO$ находится в пределах 2,7—3,0 Å и расстояние водородной связи $O \cdots H \cdots O$ в пределах

2,5—2,8 Å. Второй атом водорода молекулы воды не образует водородной связи и направлен, по видимому, к атому серы S_{II} соседнего комплекса. Вершина треугольника молекулы H_2O , в которой расположен атом кислорода, повернута к иону калия, находящемуся на расстоянии $K \cdots O$ 2,56 Å.

Ионы калия связаны с атомами серы, расположенными на расстояниях $K - S_I$ 3,46, $K - S_I$ 3,47 и $K - S_{II}$ 3,34 Å, и атомами азота $K - N_I$ 2,96 и $K - N_{II}$ 3,42 Å. Неравноценность связей калий — азот позволяет выделить отдельные молекулы состава $K_2Cd(SCN)_4 \cdot 2H_2O$, соединенные в цепи вдоль оси y . Обычное представление о внутренней и внешней координационных сферах комплекса расширяется при анализе строения кристаллических комплексных соединений. В этом кристалле водородная связь $N \cdots HO$ азота роданогруппы комплекса кадмия с молекулами воды является важным фактором. Устойчивость кристалла определяется прочностью водородных связей, которые легко могут быть разорваны при его нагревании. Иное кристаллохимическое значение имеют молекулы воды в ранее рассмотренных комплексах цинка и кобальта. Там молекулы воды занимают пустоты кристаллической решетки и, как показывают рентгенографическое и химическое исследования, кристалл может существовать и безводном состоянии. Устойчивость кристалла определяется степенью плотности упаковки атомов и, следовательно, безводный кристалл должен быть менее стабильным.

Кристаллы $K_2Hg(SCN)_4$ принадлежат к той же пространственной группе и содержат то же число весовых частей в ячейке, как и кристаллы $K_2Cd(SCN)_4 \cdot 2H_2O$. Различие заключается в расположении атомов ртути и кадмия, что позволяет осуществить тетраэдрическое окружение атома ртути роданогруппами с расстояниями $Hg - S_I$ 2,52 и $Hg - S_{II}$ 2,56 Å. Экспериментальные расстояния совпадают с вычисленными расстояниями для тетраэдрической ковалентной связи $Hg - S$ 2,52 Å. Связи ртуть — сера образуются sp^3 -электронами.

Таким образом, для соединений типа A_2B установлен переход от изороданового тетраэдрического комплекса цинка через промежуточный плоский комплекс кадмия к родановому тетраэдрическому комплексу ртути. Естественно, что структурная

изомерии определяется химической природой металла-комплексообразователя и не зависит от типа химической формулы АВ или A_2B .

В структурах типа АВ ($CoHg(SCN)_4$) и A_2B ($K_2Hg(SCN)_4$; рис. 13) находим аналогичную укладку тетраэдрических комплексов ионов с антипараллельным расположением роданогрупп соседних комплексов. В кристалле $K_2Zn(NCS)_4 \cdot 4H_2O$

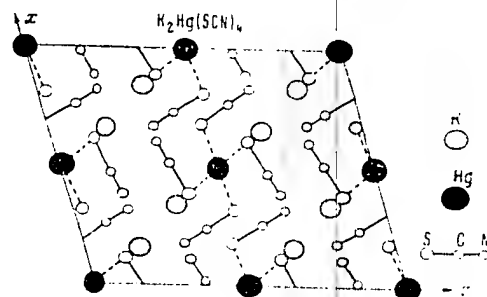


Рис. 13. Проекция структуры $K_2Hg(SCN)_4$ на плоскость (010)

тетраэдрические комплексные ионы повернуты друг относительно друга на определенный угол соответственно расположению осей симметрии кристалла. Понижение симметрии кристалла до моноклинной для $K_2Hg(SCN)_4$ по сравнению с $K_2Zn(NCS)_4 \cdot 4H_2O$ сопровождается повышением плотности укладки. Поэтому соединение $K_2Hg(SCN)_4$ кристаллизуется в безводном состоянии. В кристалле $K_2Hg(SCN)_4$ ионы калия расположены на неравноценных расстояниях по отношению к атомам серы роданогрупп соседних комплексов $K \cdots S_I$ 2,75 Å и $K \cdots S_{II}$ 3,18 Å. Следовательно, образование молекулярной структуры в координационной решетке состава A_2B не зависит от наличия структурной изомерии.

Наличие молекулярной структуры приводит к понижению собственной симметрии комплекса в решетке и структурной неэквивалентности роданогрупп в комплексе. Электростатическое взаимодействие ионов калия с атомами серы и атомами

азота роданогруппы приводит к искажению тетраэдрических углов $\text{Hg} - \text{S}$ до 102 и 118° . Взаимная связь комплексов обусловлена тем посредством взаимодействия с ионами калия.

Понижение симметрии катиона, сопровождающееся увеличением его размера, может двойным образом сказываться на симметрии комплексного аниона в комплексных роданидах металлов типа AB и $\text{A}_2\text{B} : 1$) повысить симметрию комплекса. Например, кристаллы $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NCS})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в отличие от кристаллов $\text{K}_2\text{Co}(\text{NCS})_4$ принадлежат к тетрагональной сингонии [23]. Это можно объяснить тем, что вследствие свойственного ионам натрия тетраэдрического окружения молекулами воды возрастает размер катиона, приближаясь к размеру аниона, и, следовательно, возникают препятствия образованию молекулярной структуры; 2) понизить симметрию комплекса. Например, в кристалле $[\text{Cu}(\text{En})_2][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, принадлежащем [24] к моноклинной сингонии, атомы ртути находятся в четырех кратных общих положениях, лишенных элементов симметрии, и, следовательно, комплексы включают четыре структурно неэквивалентные роданогруппы. Атомы меди находятся в центрах симметрии. Здесь катион представляет диглицидиаминовый комплекс меди, состоящий из двух пятичленных колец, и упаковка его с роданидным комплексом ртути деформирует тетраэдрическое окружение ртути в решетке.

Методика рентгеноструктурного анализа сложных соединений показывает, что точность определения тяжелых и легких атомов структуры различная. Наличие тяжелого атома в структуре вызывает ряд побочных явлений: понижение дифракционных воли образа, поглощение рентгеновских лучей в кристалле и др. Если подобные эффекты не устранены при исследовании структуры, то положение легких атомов следует находить геометрическим анализом, приводящим к точности определения межатомных расстояний $0,1 \text{ \AA}$ и выше. В противном случае можно прийти к неправильным кристаллохимическим выводам, как это видно из расфигурки структура $[\text{Cu}(\text{En})_2][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, несмотря на то, что положение легких атомов C и N определено из трехмерных сечений электронной плотности кристалла. При определении положения атома азота в присутствии атомов ртути по электронной плотности кристалла в кристалле $\text{Hg}(\text{SCN})_4$

ответственно локализован атом азота, а в кристалле HgBrSCN включение атома брома вместо хлора приводит к более размазанному максимуму электронной плотности азота. Поэтому размеры ковалентной роданогруппы даны нами из расчета кристалла HgClSCN , а не HgBrSCN .

При анализе кристалла $[\text{Cu}(\text{En})_2][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ расстояние $\text{Hg} - \text{S}$ найдено 2,56 Å, что соответствует расстоянию $2,54 \pm 0,02$ Å, установленному нами в кристалле $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$. По строению группы SCN получены следующие данные: $\text{S} - \text{C}$ 1,57, $\text{C} - \text{N}$ 1,33 Å и $\angle \text{SCN}$ $156^\circ 24'$. Как показывают изложенные ранее данные по химическому строению ковалентной роданогруппы, расстояние $\text{C} - \text{N}$ 1,33 Å выходит за пределы двойной ковалентной связи $\text{C} = \text{N}$, в то время как в соответствии с валентными состояниями атомов углерода и азота в роданогруппе эта связь должна быть кратной. Подобное же замечание вызывает искажение угла SCN до $156^\circ 24'$, т. е. на 24° против линейной конфигурации.

Достаточно полное сопоставление кристаллохимии тетракомплексных роданидов металлов состава AB и A_2B со строением родственных комплексных соединений галогенидов и цианидов, к сожалению, пока невозможно из-за отсутствия в литературе систематических исследований кристаллического строения. Например, из соединений типа K_2MCl_4 ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) приведены данные только по элементарным ячейкам и пространственным группам для K_2ZnCl_4 , $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тогда как структуры этих соединений не изучены.

Весьма интересно сопоставление строения тетракомплексных роданидов и цианидов металлов второй группы периодической системы элементов — цинка, кадмия и ртути. В ряду комплексных цианидов наблюдается изоморфный переход, а в ряду комплексных роданидов — морфотропный переход. Все кристаллы $\text{K}_2\text{M}(\text{CN})_4$ имеют кубическую структуру, в которой атомы M тетраэдрически окружены группами CN , а ионы калия — октаэдрически. Вопрос о характере химической связи металла-комплексобразователя с цианидной группой остается открытым, так как в этих структурах координаты атомов углерода и азота раздельно не определялись. Влияние природы заместителя (SCN , CN) на выбор валентной конфигу-

рации комплексобразователи ярко проявилось в случае комплексов кадмия. При интерпретации этого явления необходимо учитывать энергию образования кристаллической решетки, которая зависит от термодинамической устойчивости комплексных ионов.

Расчет электронных конфигураций атомов по методу теории групп помогает систематизировать структуры с направленными валентностями, допуская и формальные предсказания типа структур. Вопрос о направленных валентностях и влияние факторов, определяющих зависимость валентной конфигурации от природы и валентных состояний атомов, относится к одному из важных разделов теории химического строения, который развивается на основе данных структурного анализа кристаллических соединений. Этот вопрос является частью общей проблемы физической химии, ставящей задачу объяснения причин образования и различия свойств химических соединений в газовой фазе, растворах и твердом теле. В этом отношении изучение кристаллического состояния веществ дает наибольшее разнообразие типов структур химических соединений, сопровождающееся наиболее сложными проявлениями природы химической связи. В частности, в кристаллическом комплексном роданиде кадмия можно отчетливо выделить несколько различных типов связи: ионные, ковалентные, межмолекулярные и водородные.

г. Строение комплексных роданидов платины и никеля типа A_2B

При рассмотрении тетрароданидов состава A_2B особое место следует отвести структурам с плоскими комплексами. Здесь типичными представителями являются комплексы платины, плоское строение которых объяснено квантово-химическими расчетами. В моноклинном кристалле $K_2Pt(SCN)_4$ особенность упаковки атомов металлов проявляется в расположении ионов кадмия парами вдоль моноклиной оси y (рис. 14). При этом ионы кадмия и атомы платины распределены в плоскостях (100). Роданогруппы не лежат в плоскости симметрии и могут выходить на плоскости четырех связей $Pt \rightarrow S$, однако все

атома 13-атомного комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_4^{2-}$ лежит в одной плоскости, близкой к плоскости (326). Вокруг платины в вершинах квадрата расположены четыре атома серы за счет связей, образуемых dsp^2 -электронами платины. Межатомное расстояние $\text{Pt} - \text{S}$, равное $2,38 \text{ \AA}$, хорошо согласуется с суммой ковалентных радиусов платины и серы $2,36 \text{ \AA}$. Ковалентный радиус серы

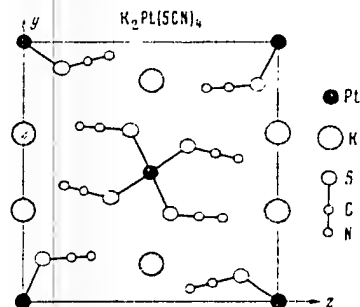


Рис. 13. Проекция структуры $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ на плоскость (100).

превышает радиус хлора на $0,05 \text{ \AA}$. Отсюда предполагаемое расстояние $\text{Pt} - \text{Cl} = 2,33 \text{ \AA}$. Это расстояние соответствует расстоянию $2,33 \text{ \AA}$, полученному для структуры хлорплатината калия, и расстояниям $\text{Pt} - \text{Cl}$ $2,30$, $2,25$ и $2,31 \text{ \AA}$, определенным [26] в структурах переходного ряда аммиакатов четырехвалентной платины. Различия в конфигурациях комплексов платины (плоская для K_2PtCl_4 и октаэдрическая для K_2PtCl_6) не отражается на размере ковалентного радиуса.

Из химии и кристаллохимии платины известно, что ее комплексы имеют ковалентный характер связи. Экспериментально определенные межатомные расстояния подтверждают ковалентную связь $\text{Pt} - \text{S}$ и $\text{Pt} - \text{Cl}$. Конфигурация четырех связей $\text{Pt} - \text{S}$ получена квадратная (оба расстояния $\text{S}_I - \text{S}_{II}$ равны $2,33 \text{ \AA}$). В кристалле $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ атомы хлора образуют [27] вокруг атома платины прямоугольную координационную группу со сторонами $3,41$ и $3,12 \text{ \AA}$. Расстояние $\text{Pt} - \text{Cl}$ равно $2,31 \text{ \AA}$.

и валентные углы равны 85 и 95°. В кристалле K_2PtCl_4 получен идеальный квадрат.

Расстояние между соседними ионами калия составляет 3,74 Å (это расстояние в кристалле KNa — 3,53 Å). Ион калия окружен атомами серы и азота роданогруппы на расстояниях $K-S_I$ 2,83, $K-S_{II}$ 3,86, $K-N_I$ 2,99 и 3,53 и $K-N_{II}$ 2,96 и 3,00 Å. Неравноценность расстояний $K-S$ показывает, что в кристаллах с плоскими комплексами так же можно выделить молекулярную структуру, как и в кристаллах с тетраэдрическими комплексами. Эта кристаллохимическая закономерность выявилась при исследовании строения комплексных роданидов металлов. Водучие комплексных галогенидов и дианидов металлов катионы и комплексные анионы в значительно меньшей степени различаются по размерам, и эта закономерность к ним не применима. Таким образом, приходим к выводу, что стремление к образованию молекулярной структуры определяется соотношением размеров комплексного аниона и катиона и не зависит от геометрической формы аниона.

В Советском Союзе интересные рентгеноструктурные исследования в области строения комплексных соединений металлов группы платины проводит Г. Б. Боксеев. В этих работах получены систематические данные по геометрической изомерии комплексов платины.

В рентгенографической литературе имеются данные [23], подтверждающие формулу комплексного роданида кобальта $Na_2Co(NCS)_4 \cdot 2H_2O$ (тетраональный минерал азюльенит). В химической литературе имеются указания, что для роданидов никели выбор типа комплекса зависит от природы щелочного металла (например, зеленые кристаллы $Na_2Ni(SCN)_4 \cdot 2H_2O$ и синие кристаллы $(K)_2Ni(SCN)_4 \cdot 4H_2O$). Исследование кристаллов натриевой соли комплексного роданида никели показало принадлежность их к триклинной сингонии и привело [24] к установлению правильной химической формулы $Na_4Ni(SCN)_6 \cdot 2H_2O$. Таким образом, для комплексных роданидных соединений металлов группы железа устанавливается образование, независимо от природы щелочного металла, тетрароданидных комплексов в соединениях кобальта и гексароданидных комплексов — в соединениях железа и никели.

III. КРИСТАЛЛОХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ГЕКСАРОДАНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Для выяснения строения и симметрии октаэдрических комплексных ионов, а также причин, определяющих координационные числа комплексных ионов в отношении ионов внешней сферы комплекса, проведено исследование комплексных гексароданидов металлов. При образовании октаэдрических комплексных анионов отношение размеров анионов и катионов еще более возрастает, чем это имело место в случае тетраэдрических комплексных анионов.

а. Гомологии структур комплексных гексароданидов металлов

Соединения комплексных гексароданидов металлов состава A_nB , где A — одно- или двухвалентные ионы металла, B — гексароданидный комплекс металла, можно получать в широких пределах варьирования $n = 1 - 4$: $PbPt(SCN)_6$; $K_2Pt(SCN)_6$; $K_2Rh(SCN)_6$; $K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$; $K_4Ni(SCN)_6 \cdot 4H_2O$; $K_4Mn(SCN)_6 \cdot 4H_2O$. В противоположность комплексным тетраэдрическим все указанные гексасоединения, несмотря на различие в составе, относятся к одному и тому же гомологическому ряду структур в пределах тригональной сингонии. Гомологии обусловлена тем, что карие структуры задают расположение больших комплексных гексароданидных ионов, а мотии структура — расположением катионов между слоями. Структурные переходы в гомологическом ряду $AB - A_2B - A_3B - A_4B$ показаны на рис. 15, на котором не отражены усложнения, вносимые возможной различной ориентацией октаэдрических комплексов. Все указанные структуры относятся к слоистому типу; число слоев ионов калия в пределах элементарной ячейки может меняться от 1 до 3.

В слоистых решетках часто встречаются нарушения строгой периодичности. Это обусловлено возможностью различного взаимного расположения слоев или распределений структурных частей в пределах одного слоя, отличающихся друг от друга. В структурах комплексных гексароданидов металлов при числе весовых частей в ячейке $z = 1$ все комплексные ионы имеют

одинаковую ориентацию, при $z = 2$ установлено чередование ориентации комплексных ионов вдоль оси c ячейки и при $z = 3$ — переменная ориентация комплексных ионов.

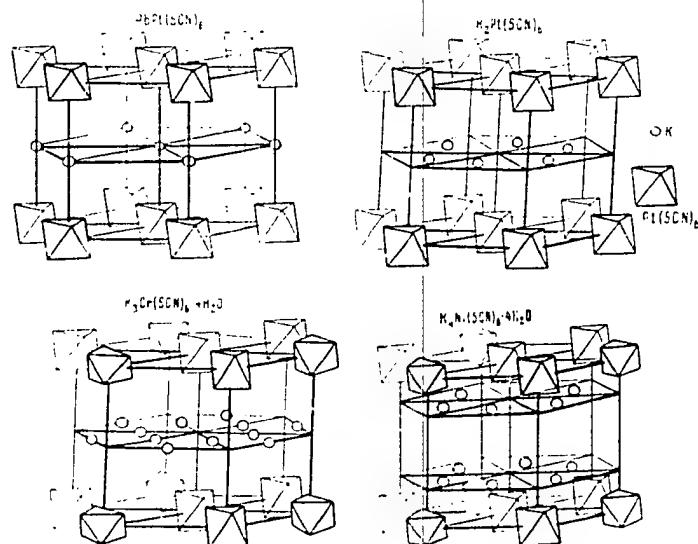


Рис. 15. Структура:

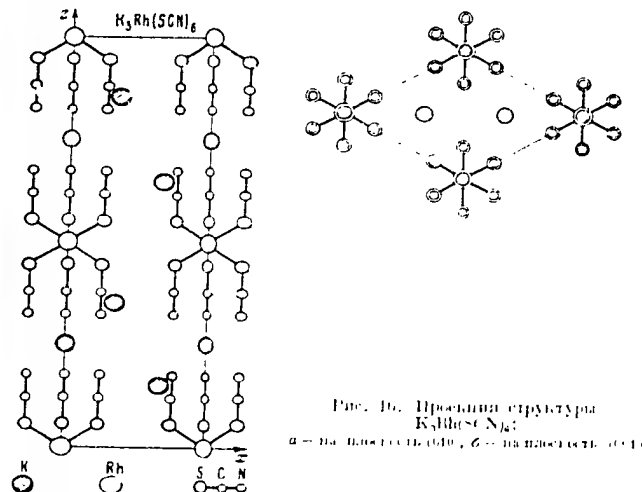
α — $2Pt(SCN)_6$; β — $K_2Pt(SCN)_6$; γ — $K_3Rh(SCN)_6 \cdot 4H_2O$; δ — $K_2Rh(SCN)_6 \cdot 4H_2O$

6. Строение гексаэдрического иона $Rh(SCN)_6^{3-}$

Строение гексакомплексных ионов металлов было изучено при исследовании [22] кристалла $K_3Rh(SCN)_6$, протонная структура которого показана на рис. 16. Межатомное расстояние $Rh-S$ в комплексе $Rh(SCN)_6^{3-}$ равно $2,40 \pm 0,02$ Å. Вследствие ковалентного характера связей d^2sp^3 и dsp^2 и равенства ковалентных радиусов трехвалентного родия (1,32 Å) и двухвалентной платины (1,31 Å) расстояние $Rh-S$ в $K_3Rh(SCN)_6$

169

и $Pt-S$ в $K_2Pt(SCN)_4$ совпадают. Валентный угол атома серы $Rh-S-N$ равен 120° . Межмолекулярный радиус атома серы 1,88 Å. Симметрия комплексного иона $Rh(SCN)_6^{3-}$ в кристалле 3. Для гексакомплексных ионов в кристаллах гомологичных соединений характерна почти параллельная ориента-

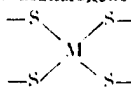


ции роданогруппы вдоль одной из тройных осей симметрии октаэдра. Вследствие этого гексакомплексный ион приобретает форму шестигранной 3-гранной водонии с симметрией ромбоэдра, а не октаэдра. Появление симметрии гексаэдрических [комплексных ионов объясняет различие симметрий кристаллов гексаэдрических и гексаэдрических.

в. Симметрия комплексных ионов и симметрия кристаллов тетра- и гексаэдрических металлов

Присоединение роданогруппы к вершинам тетраэдра, квадрата и октаэдра с валентным углом при вершине приводит к исчезновению различных элементов симметрии в формуле

симметрии, введенной для правильных геометрических фигур. Для комплексных тетра- и гексаороданидов, пентаднов и галогенидов металлов симметрия комплексного иона по сравнению с симметрией соответствующего кристалла может быть: 1) сохранена и совпадать с симметрией кристалла; 2) сохранена и быть ниже симметрии кристалла; 3) понижена и совпадать с симметрией кристалла; 4) понижена и быть ниже симметрии кристалла; 5) утрачена. Понижение симметрии комплекса при образовании кристаллов есть следствие деформации валентных углов под влиянием поля кристалла. Поэтому изменение симметрии комплекса зависит от тех условий, которые определяют поле кристалла и прочность связей в комплексных ионах. Важным обстоятельством является то, что деформация валентных углов часто наблюдается в кристаллических структурах, причем точные определения межатомных расстояний в комплексных раданидах металлов показали, что расстояния валентных связей в комплексном ионе остаются постоянными. Следовательно, поле кристалла существенно изменяет валентные углы и практически не изменяет межатомные расстояния в комплексном ионе. Это обусловлено тем, что энергия химической связи (ионной или ковалентной) значительно превышает энергию межмолекулярного взаимодействия. Во внутренней сфере ком-

плекса, например,  атомы M — S прочнее связаны между собой, чем атомы S — S. Поэтому расстояние S — S будет изменяться в большей степени, чем расстояние M — S.

г. Координационные числа и переход к молекулярным и слоистым структурам в тетра- и гексаороданидах металлов

Координационные числа K комплексных ионов относительно ионов внешней сферы, выделенные по ближайшим межатомным расстояниям, будут для комплексных тетраороданидов металлов: $K = 4$ для $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$; $K = 2$ для $\text{K}_2\text{Co}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Zn}(\text{NCS})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Cd}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$;

$K_2Pt(SCN)_4$, и для комплексных гексароданидов металлов: $K = 2$ для $PbPt(SCN)_6$; $K = 12$ для $K_2Pt(SCN)_6$; $K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$; $K = 8$ для $K_3Rh(SCN)_6$; $K = 12$ для $K_4Ni(SCN)_6 \cdot 4H_2O$. Координационное число комплексного иона относительно ионов внешней сферы изменяется в первую очередь при изменении соотношения размеров структурных частей (тетра- и гексароданиды типа A_nB при $n = 1, 2$) и отношения числа структурных частей (тетрароданиды типа A_nB при $n = 1, 2$ и гексароданиды типа A_nB при $n = 1, 2, 3, 4$). Изменение координационных чисел комплексных соединений нельзя рассматривать только в зависимости от указанных факторов, но следует принимать во внимание и тип структуры.

Образование слоистых структур в рассматриваемых комплексных соединениях определяется в первую очередь размером, формой и симметрией комплексного иона, а образование молекулярных структур — отношением чисел и соотношением размеров структурных частей. Для установления причин образования определенных типов структур простых и комплексных соединений металлов главное значение имеет анализ взаимного влияния химически разнородных атомов при образовании химической связи в кристаллических соединениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате рентгеноструктурного исследования строения простых и комплексных роданидов металлов получен богатый экспериментальный материал, обобщение которого позволило систематизировать данные по кристаллическим структурам на основании типа химической связи и вывести ряд кристаллических закономерностей строения неорганических соединений.

В этой работе открыт ряд новых фактов по химическому строению: 1) роданоугруппы; 2) новых кристаллов роданидов металлов; 3) молекулярных роданистых соединений; 4) роданистых соединений с водородной связью; 5) комплексных роданидов ряда переходных металлов, а также металлов II группы периодической системы образующих наиболее распространенную 4 и 6 координацию вокруг металла комплексом-образователя.

Из анализа и сопоставления кристаллических структур различных роданидов металлов, а также структур роданидов, нитридов и галогенидов металлов установлен ряд кристаллохимических закономерностей, имеющих общее значение для кристаллохимии простых и комплексных неорганических соединений.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. С. Жданов, В. А. Поспелов, Журн. физ. химии, 21, 521, 465, 879, 1947.
2. Г. С. Жданов, Е. А. Шугам, Журн. физ. химии, 19, 433, 515, 519, 1945.
3. H. P. Klug, Z. Kristallogr., 85, 214, 1933.
4. W. Büsssen, P. Günter, R. Tübing, Z. phys. Chem., 24, 1, 1934.
5. З. В. Звонкова, Г. С. Жданов, Журн. физ. химии, 23, 1495, 1949.
6. C. J. Beards, B. P. Bailey, J. Chem. Phys., 15, 762, 1947.
7. C. J. Beards, J. Chem. Phys., 18, 1437, 1950; 19, 975, 1951.
8. З. В. Звонкова, Г. С. Жданов, Журн. физ. химии, 24, 1345, 1950.
9. Г. С. Жданов, З. В. Звонкова, Докл. АН СССР, 82, 743, 1952.
10. Г. С. Жданов, Н. Г. Немангадзе, Докл. АН СССР, 68, 95, 1949.
11. Р. К. Эванс, Введение в кристаллохимию, М., Госхимиздат, 1948.
12. Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, М., Изд-во АН СССР, 1947.
13. Г. С. Жданов, З. В. Звонкова, Журн. физ. химии, 25, 100, 1951.
14. З. В. Звонкова, Г. С. Жданов, Журн. физ. химии, 26, 596, 1952.
15. B. L. Crawford, D. E. Mann, Ann. Rev. Phys. Chem., 1, 151, 1950.
16. Г. С. Жданов, В. В. Савадье, Журн. физ. химии, 26, 469, 1952.
17. A. Ferrati, L. Cavatoni, Gazz. chim. Ital., 78, 806, 1948.
18. J. M. Jeffery, Nature, 159, 610, 1947.
19. Н. Селлуд, Минерохимия, М., ИЛ, 1949.
20. Г. С. Жданов, З. В. Звонкова, Журн. физ. химии, 24, 1339, 1950.
21. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Л., Госхимиздат, 1951.

22. З. В. Звенкова. Журн. физ. химии, 26, 1798, 1804, 1952; 27, 98, 1953.
23. Зап. Ленингр. горн. ин-та 13, вып. 1, 127, 1939.
24. H. Schulz, C. H. Carlisle. Nature, 166, 367, 1950.
25. G. Kimball. J. Chem. Phys., 8, 188, 1940.
26. Г. Б. Бокний. Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 170, 1951.
27. Н. В. Белов, Г. Б. Бокний, Л. А. Попова. Изв. АН СССР, ОХН, 249, 1947.
28. Г. С. Жданов, З. В. Звенкова, В. И. Глушкова. Журн. физ. химии, 27, 106, 1953.
29. Г. С. Жданов, В. И. Тобеев, З. В. Звенкова. Докл. АН СССР, 88, 679, 1953.

LA CRISTALLOCHIMIE DES THIOCYANATES MÉTALLIQUES

Les méthodes précises appliquées à l'étude de l'édifice atomique de la matière permettent d'analyser à fond la structure des cristaux et des molécules; elles fournissent à la chimie moderne une abondante documentation pour l'avancement de la théorie de la constitution chimique dont les fondements ont été posés par l'éminent chimiste russe Boulérov dans la seconde moitié du XIX^e siècle. Le fil conducteur est fourni dans ces recherches par la loi périodique de Mendéléev. Ce savant attachait une grande importance à l'étude de la structure des composés cristallins. Aussi, dans le chapitre de son œuvre «Des principes de Chimie» consacré à la justification quantitative de la loi périodique, écrivait-il: «Ainsi, dans l'assemblage des particules de même nature en édifices cristallins il faut voir un des nombreux moyens permettant de juger du monde interne des corpuscules et atomes, un des instruments pour la conquête de la mécanique moléculaire dans le monde de l'invisible, principal objectif scientifique des connaissances physico-chimiques». Le développement de la théorie de la constitution chimique des corps est l'un des principaux buts que se propose la cristallographie utilisant à cet effet les puissantes méthodes physiques d'étude de l'édifice atomique de la matière ainsi que les notions actuelles sur les propriétés des microcorpuscules. On peut attendre cet objectif par la synthèse des données expérimentales recueillies en étudiant systématiquement la structure d'importantes classes de composés.

Le présent travail est une récapitulation de notre étude cristallochimique sur les thiocyanates simples et complexes de métaux. Nous nous sommes proposés de dégager les modalités structurales des composés complexes à groupes multiatomiques, de déterminer les configurations valentielles dans les structures cristallines et de définir le caractère de la liaison métal-soufre et métal-azote. Par comparaison avec les structures des cyanures [1,2] antérieurement étudiés, le choix du groupe SCN comme addendum présentait les avantages considérables qui suivent: 1) différente nature chimique des atomes de soufre, de carbone et d'azote, et 2) différents facteurs de diffusion atomique des rayons X par les atomes périphériques du groupe thiocyanique.

La cristallochimie des thiocyanates métalliques est confrontée avec les données sur la structure des halogénures et des cyanures.

1. CRISTALLOCHIMIE DES THIOCYANATES SIMPLES

a. Structure des thiocyanates simples du type AB

Comme point de départ pour la description des structures de thiocyanates AB on peut utiliser celle du cristal ionique simple de chlorure de césium. Chaque ion y est entouré de huit ions voisins porteurs de charges contraires et disposés aux sommets d'un cube. Pour déceler la nature de la liaison chimique, observons les modifications du mode de la structure au fur et à mesure de l'abaissement de la symétrie des éléments structuraux qui forment le cristal dans les composés ClCs , KN_3 , SCNK , N_3NH_4 et SCNNH_4 , où l'anion passe de la forme sphérique (Cl^-) à la forme linéaire à centre de symétrie (N_3^-) pour atteindre la forme linéaire sans centre de symétrie (SCN^-); le cation passe de la forme sphérique (K^+) à la forme tétraédrique (NH_4^+).

Pour l'azide et le thiocyanate de potassium, le choix de la structure cristalline dérive essentiellement du caractère ionique des liaisons. Le cristal tétragonal de l'azide de potassium (fig. 1) a une structure similaire à celle du chlorure de césium, avec cette seule différence que le remplacement de l'ion à symétrie sphérique du chlore par l'ion linéaire à centre de symétrie N_3^- augmente les dimensions de la maille élémentaire dans le plan des groupes

N_3^- perpendiculaire à l'axe C et abaisse la symétrie du cristal. Le remplacement de l'ion N_3^- par l'ion isoelectronique acentrique SCN^- conduit à un nouvel abaissement de la symétrie du cristal du thiocyanate de potassium jusqu'à la symétrie ortho-

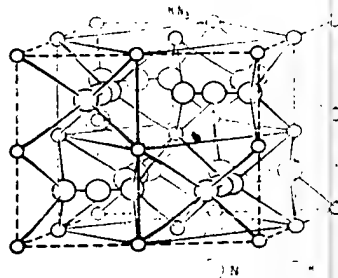


Fig. 1. Structure de N_3K

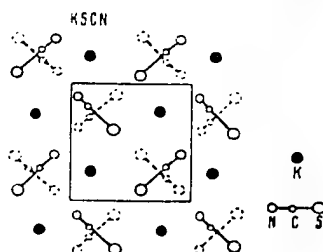


Fig. 2. Projection de la structure de $SCNK$ sur le plan (001)

rhombique compatible avec la similitude des structures. D'après l'analyse géométrique [3] les ions SCN^- se répartissent dans les plans de symétrie, entourant l'ion potassium de deux groupes de quatre atomes de même genre sans alternances d'atomes de soufre et d'azote (fig. 2). Lorsque dans l'azide de potassium on substitue aux ions sphériques de potassium les ions tétraédriques d'ammonium, on observe, outre un abaissement de symétrie

jusqu'à celle du système orthorhombique une modification du type de structure (fig. 3) imputable à l'orientation des liaisons hydrogène $\text{NH}\dots\text{N}$ suivant les axes du tétraèdre. Des quatre atomes d'azote formant la liaison hydrogène, deux sont à 2,99 Å de l'ion ammonium et les deux autres à 2,94 Å. En outre, l'ion ammonium a des liaisons ioniques avec les quatre atomes d'azote

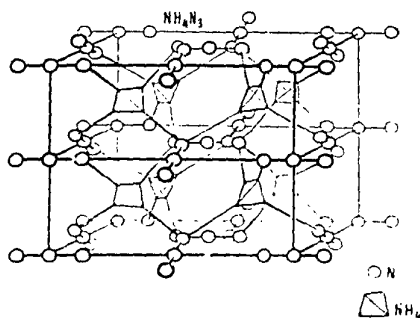


Fig. 3. Structure de N_3NH_4

voisins qui se trouvent à une distance moyenne de 3,20 Å. L'indice général de coordination égale 8.

Le remplacement, dans l'azide d'ammonium, du groupe azide par le groupe thiocyanique provoque dans le cristal du thiocyanate d'ammonium (qui, dans cette série de composés, est formé de NH_4 et SCN — éléments de structure les moins symétriques) un nouvel abaissement de symétrie le faisant passer d'orthorhombique à monoclinique. Dans le cas de liaisons interatomiques de caractère analogue telles que $\text{NH}\dots\text{N}$ et $\text{NH}\dots\text{S}$, la structure SCNNH_4 aurait pu être obtenue à partir de la structure N_3NH_4 par passage $\text{N}_3\text{NH}_4 \rightarrow \text{SCNNH}_4$ analogue à $\text{N}_3\text{K} \rightarrow \text{SCNK}$. Aussi ce cristal est-il très favorable à l'étude de la tendance des atomes de soufre à former des liaisons hydrogène. La structure du cristal SCNNH_4 montre que la formation de la liaison hydrogène n'est due qu'aux atomes d'azote. Chaque ion ammonium (fig. 4) est entouré de deux atomes d'azote (à des distances presque égales,

de 2,99 et 3,02 Å correspondant aux liaisons hydrogène $\text{NH}\dots\text{N}$) et de deux atomes de soufre les plus rapprochés (à 3,34 et 3,43 Å) qui correspondent à des liaisons ioniques. On peut considérer que, dans les limites de 2,99—3,08 Å, les distances $\text{NH}\dots\text{N}$ sont conditionnées par les solides liaisons hydrogène de l'ion ammonium. En adoptant pour le rayon ionique d'ammonium 1,48 et pour le soufre, 1,85 Å (valeurs tirées de la bibliographie) nous obtenons

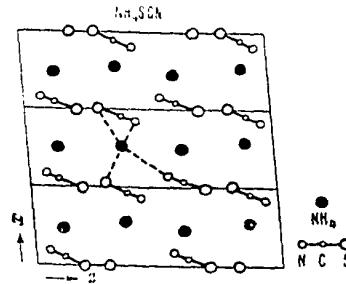
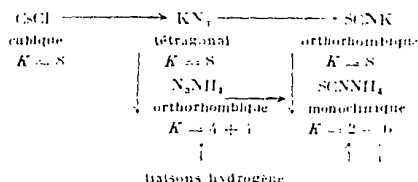


Fig. 4. Projection de la structure de SCNNH_4 sur le plan (010)

comme distance interatomique 3,33 Å qui coïncide pratiquement avec celle, observée, de 3,34 Å. La liaison hydrogène présente un caractère à prédominance ionique. Elle est constituée par l'atome d'hydrogène et les atomes les plus électronégatifs. Un atome d'azote possède des dimensions beaucoup plus réduites et présente un caractère beaucoup plus électronégatif que l'atome de soufre. Aussi dans le thiocyanate d'ammonium la liaison hydrogène se forme-t-elle entre l'ion d'ammonium et l'atome d'azote de SCN .

Dans la série des structures examinées l'indice général de coordination du cation reste comme pour ClCs égal à 8. La complication du motif de structure du membre terminal de la série SCNNH_4 est due à la coexistence de liaisons hydrogène et de liaisons ioniques. Nous aboutissons ainsi à la conclusion importante suivante: dans les cristaux du type AB à groupes triatomiques la modification de la symétrie des éléments structuraux conduit à

la modification du système cristallin ou du groupe spatial; le motif de structure ne dépend pas de la symétrie des éléments structuraux d'un cristal; il est déterminé par le caractère de la liaison chimique. Cette modalité est illustrée par le schéma suivant:



Pour la série supérieure des composés le motif de structure est constant et reste le même que dans le chlorure de césium, malgré les modifications substantielles de la symétrie de leurs éléments structuraux. Dans la série inférieure des composés le motif des structures change par suite de modifications de la nature des liaisons chimiques.

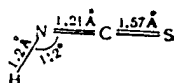
b. Structure de l'ion thiocyanique

La bibliographie cristallographique donne sur la structure de l'ion SCN des renseignements incerts. Ainsi, par analyse géométrique de la structure SCNK on a trouvé [3] que l'ion SCN^- avait une configuration linéaire à distance interatomique S—C de 1,78 Å, voisine de la distance prévue pour la liaison covalentielle simple soufre — carbone. Dans les études [4] par rayons X des composés isomorphes SCNK et SCNTI, en calculant les intensités de réflexion par la méthode des tâtonnements on admet que l'ion SCN^- a une configuration triangulaire à angle valentiel de 125—130° et que la distance interatomique S—C est de 2,12 à 2,27 Å, ce qui dépasse de loin les limites des longueurs déterminées par la liaison covalentielle.

La structure de l'ion thiocyanique a été précisée à base des résultats obtenus pour le cristal du thiocyanate d'ammonium [5]: S—C 1,58 ± 0,02 Å et C—N 1,24 ± 0,02 Å. La disposition linéaire des atomes observée dans l'ion SCN^- est conforme

aux notions sur l'orientation des liaisons de l'atome de carbone formées par les électrons s-p et orientées sous 180° ($\text{C} \equiv \text{C}$ et $\text{C} \equiv \text{N}$). Comme le montre la comparaison avec les longueurs des liaisons soufre-carbone de multiplicités différentes $\text{S}-\text{C}$ 1,81, $\text{S}=\text{C}$ 1,61 et $\text{S} \equiv \text{C}$ 1,47 Å et les longueurs correspondantes carbone — azote $\text{C}-\text{N}$ 1,47, $\text{C}=\text{N}$ 1,27 et $\text{C} \equiv \text{N}$ 1,15 Å, les distances observées dans l'ion SCN se rapprochent le plus, au point de vue de la multiplicité, des liaisons doubles $\text{S}=\text{C}=\text{N}^-$. L'écart dans les longueurs trouvées est dû à la repartition du nuage électronique général sous l'influence réciproque des atomes chimiquement hétérogènes de soufre, de carbone et d'azote dans l'ion linéaire triatomique SCN. La notion sur l'influence réciproque des atomes forme une partie importante de la théorie de Boulé-rov sur la constitution chimique de la matière.

Fait caractéristique: des deux isomères possibles de l'acide thiocyanique $\text{S}=\text{C}=\text{NH}$ et $\text{N} \equiv \text{C}-\text{SH}$ on n'a découvert par les spectres des micro-ondes [6, 7] qu'un seul isomère



L'adjonction à l'ion thiocyanique d'un proton avec formation de molécule ramène l'atome d'azote à son état trivalent fondamental, l'atome de soufre restant dans son état principal bivalent. Le maintien de la multiplicité de la liaison et du type de l'état valentiel des atomes de soufre et de carbone assure dans l'ion et dans la molécule la constance de la longueur $\text{S}-\text{C}$.

c. Structure des thiocyanates du type AB_2

Pour élucider la relation entre l'empaquetage des éléments structuraux du cristal et sa composition chimique, nous avons encore compliqué la composition jusqu'à AB_2 . Dans ce but nous avons étudié [8] la structure du cristal ionique $(\text{SCN})_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fig. 7) conditionnée par la loi de l'empaquetage des groupes triatomiques linéaires SCN^- . Il existe deux types d'ions SCN^- au point de vue structure: les ions équivalents SCN^- se disposent par paires antiparallèlement dans les plans $y=0$ et $y=1/2$.

Les paires non équivalentes s'orientent le long des axes $[101]$ et $[201]$ de la maille élémentaire sous un angle proche de 90° . L'empaquetage des ions SCN^- est déterminé par les rayons intermoléculaires des atomes. Cela découle de la fig. 5 qui représente les contours des atomes à base des rayons intermoléculaires $r_S = 1,85$; $r_N = 1,5$ et $r_O = 1,4 \text{ \AA}$ tirés de la bibliographie. Les rayons intermoléculaires expérimentaux dans le thiocyanate de

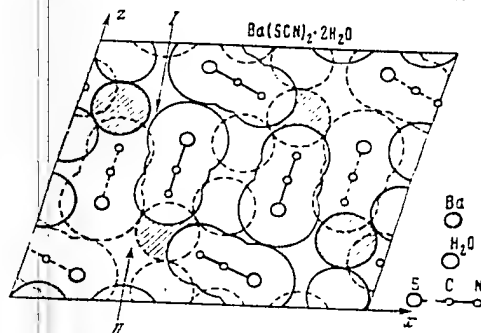


Fig. 5. Projection de la structure de $(\text{SCN})_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur le plan (010) .

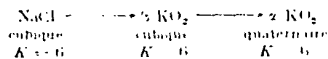
baryum ont été obtenus à partir de distances minima entre atomes identiques: $r_S = 1,85 (\text{S}_{II} - \text{S}_{II})$, $r_N = 1,66 (\text{N}_I - \text{N}_{II})$ et $r_O = 1,36 \text{ \AA} (\text{O}_{II} - \text{O}_{II})$. Ces distances concordent, à l'exception du rayon intermoléculaire de l'azote, car il n'existe pas de contact direct entre atomes d'azote des groupes thiocyaniques voisins séparés par l'ion baryum. L'ion baryum Ba^{2+} est asymétriquement entouré de quatre atomes d'azote, de deux atomes de soufre et de deux molécules d'eau. En partant des distances interatomiques observées et en prenant pour le rayon ionique de Ba^{2+} $1,35 \text{ \AA}$, nous trouvons les rayons ioniques effectifs minima $r_S = 2,01$, $r_N = 1,47$ ainsi que le rayon ionique dipolaire $r_O = 1,45 \text{ \AA}$.

Le calcul des distances interatomiques cité montre qu'il n'existe pas de contact étroit entre l'ion baryum et les atomes de soufre de l'ion thiocyanique (voir flèche I sur fig 5) car les ions

laryum exercent une action électrostatique plus prononcée sur les atomes d'azote que sur les atomes de soufre. C'est ce qui explique que le rayon ionique effectif du soufre (observé) $r_S = 2,01 \text{ \AA}$ est sensiblement supérieur au rayon intermoléculaire $r_S = 1,85 \text{ \AA}$: conformément à ce qui vient d'être dit il y a donc resserrement pour le rayon ionique observé de l'azote.

La non-uniformité de l'interaction électrostatique entraîne dans le réseau cristallin des vides considérables (voir flèche II sur fig. 10). Ces vides sont partiellement remplis de molécules d'eau liées par action réciproque entre les ions et les dipôles. En remplaçant le grand ion Ba^{++} ($r = 1,35 \text{ \AA}$) par l'ion Ca^{++} de dimensions plus réduites ($r = 0,99 \text{ \AA}$), on obtient apparemment par l'effet du remplissage des vides excédentaires par les molécules d'eau des cristaux de $(\text{SCN})_2\text{Ca} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à teneur en eau plus élevée que dans les cristaux $(\text{SCN})_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Le rôle des groupes multiatomiques dans la formation de la structure pourrait être encore mieux illustré en comparant des structures à groupes triatomiques aux structures correspondantes à groupes biatomiques. On peut déduire le motif de structure de la série des cristaux à groupes biatomiques en partant de la structure du cristal ionique simple de chlorure de sodium où chaque ion est entouré de six ions de charge contraire disposés aux sommets d'un octaèdre. Le passage de la structure du chlorure de sodium, dont les particules structurales ont une symétrie sphérique, aux structures à groupes biatomiques, est nettement visible à l'examen des modifications α et β de NaO_2 et KO_2 stables à basse et haute températures (que nous avons étudiées [9]). On observe dans ces cristaux des transformations polymorphiques liées à la modification de la symétrie des motifs structuraux du cristal, et conduisant en règle générale à l'augmentation de la symétrie de la modification qui se forme à température élevée. De ce fait dans le réseau cubique $\beta\text{-NaO}_2$ et $\beta\text{-KO}_2$ les motifs occupés par les groupes O_2^- ont une symétrie sphérique correspondant à celle des ions Cl^- . A la différence de la transformation des structures à groupes triatomiques apparaît la phase intermédiaire β



Le phénomène de polymorphisme reflète l'influence de deux importants facteurs cristallographiques afférents à la constitution des cristaux, savoir la tendance: 1° vers un empilement dense et 2° vers une grande symétrie. C'est ainsi que la modification α est caractérisée par un empilement plus dense d'éléments structuraux avec une symétrie moins élevée que la modification β . Dans les cristaux à groupes triatomiques on constate en premier lieu une tendance vers des empilements denses. Aussi n'observe-t-on pas dans ces cristaux de transitions polymorphes correspondant à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

En règle générale, chez les cristaux organiques [10] comme chez les cristaux minéraux l'abaissement de la symétrie cristalline s'accompagne d'un empilage plus dense du cristal. Cette règle peut être étendue aux transformations polymorphiques et morphotropiques. On ne saurait être d'accord avec la thèse de Goldschmidt répandue en cristallographie [11] selon laquelle le principal facteur provoquant les transitions polymorphiques et morphotropiques dans les structures minérales serait le changement de polarisation dû aux variations de température. Souvent les notions primitives sur la polarisation qui ont eu cours dans les débuts de la cristallographie ne reflètent pas la nature réelle des transformations structurales même en ce qui concerne les cristaux ioniques.

La formation des structures cristallines à groupes asphériques à base d'empilements simples et denses de particules sphériques donne différents types d'empilements serrés de groupes multiatomiques. Nous trouvons une similitude d'empilements de groupes bi- et triatomiques dans les structures résultant des déformations du réseau NaCl, par exemple: KO_2 , CNNa et N_3Na , où tous les groupes linéaires sont respectivement allongés parallèlement aux axes initiaux de symétrie $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ du cristal cubique du type NaCl. On observe en même temps des différences d'empilement dans les structures à groupes bi- et triatomiques si, dans ce dernier cas, la structure contient des cations suffisamment grands. C'est ce qui explique la différence dans les motifs des structures KO_2 et N_3K .

Tout comme pour les empilements sphériques denses dont le type est déterminé par l'empilement des anions et la distri-

lution des cations dans les vides, le type général d'empilement serré des anions dans les cristaux à groupes triatomiques linéaires ne dépend pas de la composition chimique (AB ou AB_2). C'est ainsi que dans les cristaux à groupes triatomiques linéaires il existe deux types caractéristiques d'empilements denses dont l'exemple est fourni par les structures $SCNK$ et $(SCN)_2Ba \cdot 2H_2O$. Dans les deux cas les groupes se répartissent par paires sur des plans différents. Les éléments d'empilement se présentent sous la forme des schémas I et II:



Les groupes sont disposés soit perpendiculairement les uns par rapport aux autres (I), soit antiparallèlement (II) formant des chaînes infinies; dans les cas de la disposition parallèle, l'orientation des groupes dans les chaînes voisines est réciproquement perpendiculaire. Les deux genres d'empilage se rencontrent avec différentes variantes dans les structures de composition AB comme dans celles de composition AB_2 . C'est ce que l'on peut voir sur l'exemple des structures 1) $SCNK$, $(N_3)_2Sr$ (fig. 6) et 2) $(SCN)_2Ba \cdot 2H_2O$ et NH_4J_3 (fig. 7). Les différentes variations de ces empilements ne cadrent pas avec les schémas des empilements sphériques denses, ce qui ressort de la structure $(N_3)_2Sr$.

La synthèse des données cristallographiques basée uniquement sur le principe des assemblages denses n'épuise pas la diversité des principes de la constitution du corps solide. Ce principe correspond au tableau de l'interaction des sphères solides, expression approchée de la loi de l'action réciproque des atomes du corps solide. C'est pourquoi on observe inévitablement dans les structures cristallines des écarts par rapport au schéma des empilements denses. La classification des structures cristallines d'après le caractère de la liaison chimique permet d'établir des types rationnels de structures et d'expliquer les différences dans les

propriétés des cristaux. D'autre part, à mesure que s'accumule la documentation cristallographique, les notions sur la nature de la liaison chimique s'étendent considérablement, permettant de pousser les recherches et de formuler de nouvelles lois.

On note aussi certains écarts d'avec le principe des empilements denses dans les structures que nous avons étudiées. Ainsi dans le cristal SCNNH_4 la disposition spatiale des groupes SCN est conditionnée par l'orientation des liaisons hydrogène $\text{NH}\cdots\text{N}$.

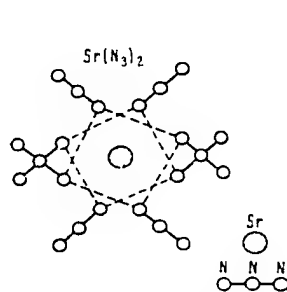


Fig. 6. Projection de la structure de $(\text{N}_3)_2\text{Sr}$ sur le plan (100)

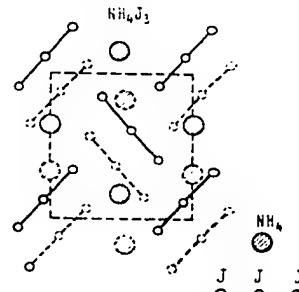


Fig. 7. Projection de la structure de NH_4J sur le plan $\lambda_1(100)$

vers les sommets du tétraèdre; dans le cristal $(\text{SCN})_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ les ions baryum sont inégalement entourés d'atomes de soufre et d'azote par suite des différences de force dans les liaisons ioniques des atomes de nature chimique différente.

Malgré les écarts observés dans les structures, l'idée des empilements sphériques denses a pour la cristallographie chimique une importance considérable car elle permet de systématiser différents motifs de structure en un nombre relativement restreint de types géométriquement possibles. La théorie des assemblages sphériques denses a été le plus étudiée par N. V. Bédlov [12] dont les conclusions ont trouvé des applications fécondes aussi bien dans l'analyse de la constitution que dans l'interprétation des structures complexes des composés minéraux. Il est souhaitable que cette théorie fût développée et étendue aux cristaux conte-

nant des groupes multiatomiques à configuration géométrique variée.

Notons que le motif de structure CICs peut être aussi réalisé avec des groupes triatomiques triangulaires [13] pour KO_3 dans le groupe spatial $\text{C}_{3v}^0 \rightarrow \text{I}_{cm}$ du système quaternaire. Le problème de la structure des molécules et des ions triatomiques linéaires et triangulaires est sujet à une étude spéciale.

d. Structure des thiocyanates du type ABC

L'étude de la constitution des cristaux ioniques doit être complétée par l'examen de la structure des thiocyanates métalliques à liaison métal-soufre présentant un caractère à prédominance covalentielle. Comme objet d'étude nous avons choisi les cristaux moléculaires de composition $\text{ABC} \cdot \text{SCN} \cdot \text{HgX}$, où $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, car l'examen de la structure des thiocyanates halogénés de mercure permet de connaître la nature de la liaison du mercure avec le groupe thiocyanique et d'établir les lois cristallographiques liées à la substitution à l'atome d'halogène du groupe triatomique SCN^- lors du passage des composés N_2Hg aux composés $\text{SCN} \cdot \text{HgX}$. Les données cristallographiques permettaient de présumer que $\text{SCN} \cdot \text{HgCl}$ et $\text{SCN} \cdot \text{HgBr}$ étaient isomorphes. Les recherches aux rayons X ont montré que ces cristaux présentaient des transformations morphotropes similaires aux cristaux Cl_2Hg et Br_2Hg . À la différence des empilements des éléments structuraux dans le thiocyanate de baryum les molécules des structures $\text{NCS} \cdot \text{HgX}$ sont empaquées d'une manière très dense. Ces cristaux ne présentent pas de vides susceptibles d'être remplis de molécules d'eau. L'absence d'inclination à la naissance de cristaux hydratés s'explique par la possibilité de formation d'un cristal moléculaire à assemblage dense d'atomes.

Dans les structures $\text{SCN} \cdot \text{HgX}$ (fig. 8) on observe un entourage octaédrique, propre aux composés moléculaires cristallins de mercure. Autour de l'atome de mercure viennent se disposer: aux sommets diamétralement opposés -- les atomes d'halogène et de soufre qui forment avec l'atome de mercure un composé moléculaire linéaire; à chaque paire de sommets voisins, deux atomes d'halogène et deux d'azote des molécules voisines. Au

total la molécule pentatomique SCNHgX a une structure angulaire, conformément à l'orientation des liaisons formées par les

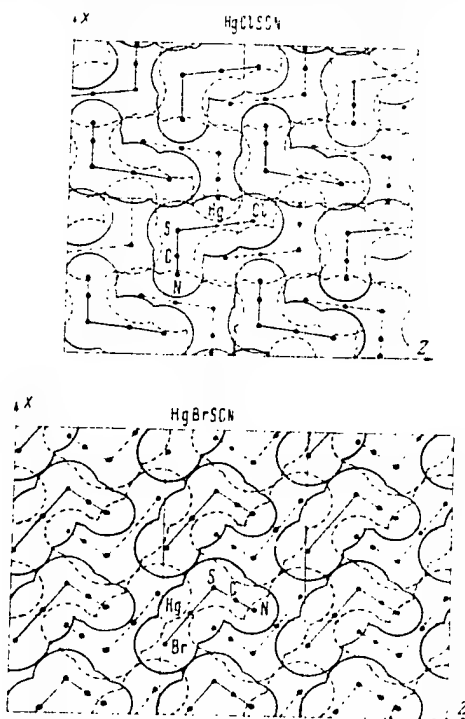


Fig. 8.

a - Projection de la structure de SCNHgCl sur le plan (010);
b - Projection de la structure de SCNHgBr sur le plan (010)

électrons p de l'atome de soufre; les électrons sp de l'atome de mercure donnent une configuration linéaire. Dans ces cristaux

les liaisons $X-Hg-S$ s'écartent légèrement de la configuration linéaire (écart de 6° pour $SCNHgCl$ et de 1° pour $SCNHgBr$).

L'écart de l'angle des liaisons de 180° est provoqué dans les limites indiquées par des forces intermoléculaires agissant entre les atomes de mercure et ceux des halogènes et d'azote des molécules voisines. C'est précisément dans la valeur des angles valentiels que se manifeste le plus souvent la différence de structure entre les molécules gazeuses et celles des composés moléculaires cristallins, conditionnée par la complication de l'interaction chimique des atomes sous l'effet du champ du cristal.

Les distances intermoléculaires observées dans $SCNHgX$ (tabl. 1) s'accordent bien avec les données bibliographiques (rayons intermoléculaires de soufre 1,85, de chlore 1,80 et de brome 1,95 Å) et les distances trouvées dans $(SCN)_2Ba \cdot 2H_2O$.

Tableau 1

Rayons intermoléculaires	$SCNHgX$	
	$X=Cl$	$X=Br$
$Hg \cdots Hg$	2,05	2,07
$S \cdots S$	1,87	1,83
$X \cdots S$	1,78	1,82

Le changement de la valeur du rayon intermoléculaire de brome de 1,82 à 1,97 Å (pour les atomes de brome disposés le long de l'axe a du cristal $SCNHgBr$) est dû à la modification du rayon intermoléculaire des atomes réunis par la liaison covalentielle ($Hg-X$) en fonction de l'angle formé par la direction du rayon et la ligne de liaison des atomes. L'effet observé témoigne de la déformation du nuage électronique de l'atome de brome lors de la formation de la liaison covalentielle avec l'atome de mercure. Les électrons valentiels sont entraînés dans la direction de la ligne de liaison en raison de la concentration accentuée du nuage électronique dans l'espace interatomique, ce qui entraîne une réduction du rayon intermoléculaire sur la ligne de liaison. La réduction considérable (de 0,15 Å) du rayon de brome dans

SCNHgBr, s'explique par une répartition dans cette structure des atomes de brome des molécules voisines favorable à la manifestation de l'effet maximum.

Etant donné la précision accrue avec laquelle on détermine actuellement les coordonnées des atomes dans les structures on devra tenir compte de l'effet décrit dans le calcul des rayons intermoléculaires. Si les actions intermoléculaires sont de caractères analogues, les rayons correspondants des structures moléculaires devront être pratiquement identiques. L'opinion assez fréquente sur la variabilité des rayons intermoléculaires à l'encontre des rayons covalentiels se base probablement sur des caractéristiques structurales insuffisamment précises et ne repose sur aucun fondement physique.

Nous trouvons des exemples de constance des rayons intermoléculaires respectifs dans les structures moléculaires SCNHgCl et SCNHgBr. Dans ces structures l'empilement des molécules présente un caractère analogue. Dans les deux structures les groupes d'atomes XHgS et SCN des molécules voisines sont antiparallèles. A la différence de la structure SCNHgCl dans la structure SCNHgBr on peut dégager des chaînes d'éléments structuraux s'étendant dans une direction déterminée (séries d'atomes Br, Hg, SCN disposés le long de l'axe *a*). Selon les données du tabl. 1 les rayons intermoléculaires dans les deux structures sont constants à $\pm 0,02$ Å près. La constance des distances intermoléculaires ressort aussi de l'égalité des longueurs (Hg...S) = (Hg...N, C, S) des molécules voisines séparées par le groupe thiocyanique. Dans SCNHgCl cette longueur est de 5,98 Å, dans SCNHgBr de 5,96 Å. Il en découle pour les deux cristaux l'égalité des longueurs Hg—N = 2,80 \pm 0,01 Å.

Les différences entre les longueurs S—X des molécules voisines coplanaires présentent un intérêt particulier. Les longueurs observées et calculées égalent respectivement pour S—Cl 3,44 et 3,65 Å, pour S—Br 3,84 et 3,80 Å. Le resserrement de la distance intermoléculaire S—Cl est, selon toute apparence, dû au fait que l'angle Cl—Hg—S est plus déformé que l'angle Br—Hg—S. La déformation de l'angle valentiel sous l'action des forces intermoléculaires s'accompagne d'un resserrement de la distribution des molécules dans le cristal et n'a pas d'effet sen-

Tableau 2

Distances interatomiques	SCNHgX	
	X = Cl	X = Br
Hg — S	2,31	2,32
Hg — X	2,29	2,44
2(Hg — X)	3,08	3,24
2(Hg — N)	2,80	2,80

sible sur les distances interatomiques dans la molécule même (tableau 2).

L'analyse des interdistances observées dans les molécules SCNHgX (Hg — Cl 2,29, Hg — Br 2,44 et Hg — S 2,32 Å) montre que l'atome de mercure forme des liaisons rétrécies aussi bien avec les atomes de chlore et de brome qu'avec les atomes de soufre du groupe thiocyanique. Cela ressort de la comparaison avec les distances interatomiques calculées pour une liaison covalentielle simple, le rayon d'atome de mercure étant de 1,44 Å (Hg — Cl 2,43 Å, Hg — Br 2,58 Å et Hg — S 2,48 Å). Au cours des 25 dernières années de nombreux travaux ont été publiés sur les composés halogénés où les distances mercure — halogène diffèrent parfois sensiblement. Les distances Hg — Cl et Hg — Br ont été établies avec le plus de précision dans l'étude [14] de la structure SCNHgX. Ce travail constate de même l'effet de rétrécissement de la liaison mercure-soufre. Ce même effet, outre les composés de mercure, est connu également pour d'autres composés, et notamment ceux de bore. Un important résultat de l'analyse des structures par rayons X est la constatation du fait que les atomes à couche incomplète des électrons valentiels sont capables de former avec les atomes combinés des liaisons raccourcies.

Un autre important élément permettant d'élucider la nature des liaisons multiples est le raccourcissement substantiel de la longueur S — C et un certain allongement de la longueur C — N dans le groupe SCN covalentiel. Cela ressort de la comparaison des sommes des distances expérimentalement trouvées et calculées

$S-C$ et $C-N$ de 2,96 et 2,80 Å pour les molécules $SCN(HgX)$ et se trouve confirmé par les recherches [15] sur les spectres de microondes des composés isomères $NCS-CH_3$ ($C-H$ 1,09, $C-N$ 1,47, $N-C$ 1,22, $C-S$ 1,56 Å) et $SCNCH_3$ ($C-H$ 1,09, $C-S$ 1,81, $S-C$ 1,61 et $C-N$ 1,21 Å). Pour comprendre la nature de ce phénomène il est essentiel de considérer les résultats expérimentaux. Fait intéressant, la longueur globale des liaisons $S-C$ et $C-N$ dans l'ion SCN est de 2,82 Å, dans le groupe SCN covalentiel — de 2,80 et dans l'isogroupe SCN covalentiel — 2,78 Å, restant ainsi pratiquement constante (nous retrouvons la même constance dans l'ion d'azide 2,30 Å et dans le groupe azide covalentiel 2,34 Å). On a trouvé dans ces structures la constance de la somme des distances interatomiques se manifestant par l'écart de certaines interdistances de la somme des rayons calculés pour des liaisons de différente multiplicité.

Pour expliquer la longueur $S-Hg$ de 2,53 Å dans le métacinnabre SHg il faut se référer à la cristalochimie des composés halogénés de mercure.

Tableau 3

Composé	Indice de coordination du mercure	Longueur $Hg-N$ Å
F_2Hg	8	2,50
Cl_2Hg	2	2,29
Br_2Hg	2	2,44
I_2Hg	4	2,78

Les données du tableau 3 sur les indices de coordination et les distances interatomiques montrent la transition conduisant du type de liaison ionique dans F_2Hg par les composés moléculaires Cl_2Hg et Br_2Hg jusqu'au type de liaison covalentielle dans I_2Hg . Dans la structure S_2-Hg (de même que dans I_2Hg) il se forme autour des atomes de mercure un tétraèdre d'atomes de soufre à des distances qui correspondent aux liaisons covalentielles simples formées par des électrons sp^3 .

c. Structure des thiocyanates du type ABC_2

Il était intéressant d'étudier la structure des sels doubles des thiocyanates métalliques en comparant les combinaisons de composantes à caractère différent des liaisons chimiques $SCNK$ et $(SCN)_2Hg$. On a ainsi étudié les cristaux isomorphes [16] $ASCN \cdot (SCN)_2Hg$, où $A = K^+, NH_4^+$. Ces composés appartiennent au type de sels doubles, car on peut isoler dans le cristal les groupes moléculaires $(SCN)_2Hg$ (fig. 9). L'atome Hg est lié aux atomes

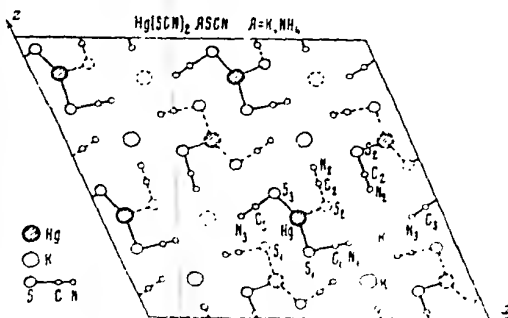


Fig. 9. Projection de la structure $(SCN)_2Hg \cdot SCNA$ sur le plan (010)

soufre S_1 et S_2 des deux SCN disposés sous un angle de 155° . Deux autres atomes S_2 d'ions SCN non coplanaires s'approchent de Hg. Les parties terminales azotiques des groupes SCN s'orientent vers les ions potassium (ammonium) et y forment un entourage d'atomes d'azote.

Dans les structures $SCNHgCl$ et $SCNHgBr$ les longueurs $Hg-Cl$, $Hg-Br$ et $Hg-N$ des molécules voisines témoignaient d'une interaction électrostatique assez forte de ces atomes. Dans les structures $SCNK \cdot (SCN)_2Hg$ et $SCNNH_4 \cdot (SCN)_2Hg$ cette circonstance est indiquée par une grande déformation de l'angle valentiel $S-Hg-S$ aux dépens de l'action réciproque élec-

trostatique complémentaire du groupe SCN avec les ions potassium.

Parmi les composés thiocyaniques triples on a étudié [17] $(\text{SCN})_2\text{Cu}_2\text{BaCs}$ et $(\text{SCN})_2\text{Ag}_2\text{BaCs}$ pour lesquels on n'a établi que les mailles élémentaires et les groupes spatiaux sans déterminer les structures.

II. CRISTALLOCHIMIE DES COMPLEXES TETRACOORDINÉS DE THIOCYANATES MÉTALLIQUES

La principale méthode permettant de déterminer la structure des composés inorganiques complexes revient à déterminer la densité électronique de leurs cristaux. La complexité du déchiffrement de la structure s'explique par le grand nombre des paramètres atomiques pouvant atteindre dans les édifices des thiocyanates métalliques de 20 à 30 unités. Aussi, est-il nécessaire d'opérer une sélection de corps caractéristiques dans les études systématiques aux rayons X d'une classe déterminée de composés. Ainsi, par exemple, les thiocyanates métalliques complexes sont caractérisés par la faculté de former des complexes à groupes SCN tétra- ou hexacoordinés autour du métal coordinateur. D'une façon générale, dans les composés complexes des métaux cette coordinance est la plus fréquente et, semble-t-il, la mieux étudiée. Toutefois, l'introduction du groupe SCN dans la sphère interne de différents éléments coordonneurs a permis de découvrir plusieurs faits importants dans la structure chimique des composés métalliques complexes.

On connaît deux types différents de thiocyanates tétraordinés complexes des métaux AB et A_2B (ou A représente des ions métalliques porteurs d'une charge simple ou double et B - un complexe tétra thiocyanique de métal).

a. Structure du tétracyanate complexe de mercure du type AB

Les études ont porté [18] sur la structure du cristal $(\text{SCN})_4\text{CoHg}$ (fig. 10). Jefferey a trouvé pour la distance $\text{Hg} \cdots \text{S}$ la valeur de 2,5 Å et a déterminé les angles tétraédriques $\text{S} \cdots \text{Hg} \cdots \text{S}$

194

qu'il a trouvés égaux à 120 et 104 ; les autres distances interatomiques n'ont pas été établies. Le complexe comporte des liaisons

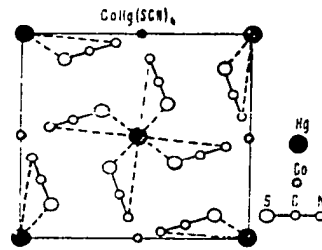


Fig. 10. Projection de la structure $(\text{SCN})_4\text{CoHg}$ sur le plan (001)

tétraédriques covalentielles $\text{Hg} \cdots \text{S}$. Pour élucider la nature des liaisons dans les complexes tétrathiocyaniques et les modifications de leur symétrie, il faut étudier les structures des complexes du type A_2B .

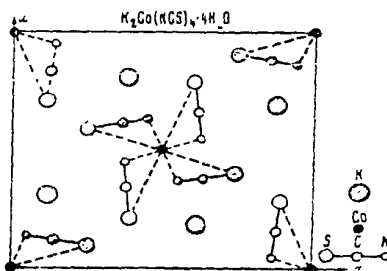
b. Structure du thiocyanate complexe de cobalt du type A_2B

La constitution du cristal $(\text{SCN})_4\text{A}_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, où $\text{A} = \text{K}^+$, NH_4^+ , apparaît dans la projection de sa structure (fig. 11). La répartition spatiale des atomes peut être représentée comme composée d'un réseau centré d'ions tétraédriques $(\text{SCN})_4^{2-}\text{Co}$ dont les nœuds sont entourés d'octaèdres d'ions potassium; les octaèdres sont liés par deux arêtes opposées le long de l'axe des y . Le composé complexe $(\text{SCN})_4\text{K}_2\text{Co}$ présente un empilement d'éléments structuraux du type d'antracite.

Le complexe tétraédrique $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ ne conserve dans son cristal parmi tous les éléments de symétrie qu'un axe de symétrie binaire. Cela correspond dans le réseau cristallin à deux groupes $(\text{SCN})_4$ et $(\text{SCN})_2$ à structure différente.

Par suite de l'insertion des molécules d'eau dans les vides du réseau centré $(\text{NCS})_4\text{KCo} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ il devient possible de passer sans solution de continuité du cristal hydraté au cristal anhydre avec

conservation de la maille cristalline. La bibliographie chimique nous apprend qu'à mesure que le rayon ionique du métal alcalin ou de NH_4 augmente, la teneur en eau de cristallisation baisse avec formation de la série $(\text{SCN})_4\text{CoNa}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $(\text{SCN})_4\text{K}_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $(\text{SCN})_4\text{Co}(\text{NH}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $(\text{SCN})_4\text{CoCs} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



(Fig. 11. Projection de la structure $(\text{SCN})_4\text{K}_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sur le plan (010))

L'orientation réciproque des ions tétraédriques $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ dans le réseau est limitée par la distance qui sépare les atomes de soufre S_I et S_{II} et qui est de l'ordre de l'action intermoléculaire de 3,45 Å. La liaison entre les ions voisins $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ est assurée par une interaction électrostatique lâche des ions potassium avec les quatre atomes de soufre qui les entourent et qui se trouvent à des distances de 3,67, 3,59, 3,60, 3,76 Å. De plus l'ion potassium avoisine deux atomes d'azote. La longueur de ces deux liaisons diffère considérablement de la longueur des liaisons $\text{K} - \text{S}_I$ et $\text{K} - \text{N}_{II}$ égales respectivement à 2,62 et 3,37 Å. La non équivalence de ces liaisons permet de mettre en évidence dans le réseau cristallin un élément structural sous la forme de la molécule $(\text{SCN})_4\text{K}_2\text{Co}$. Les différences considérables qui existent entre les rayons des cations et des anions complexes empêchent la formation, dans le cas de A_2B , d'une structure simple à grande coordinance et symétrie autour des ions potassium. Il en résulte même une tendance à la formation de structure moléculaire. La comparaison

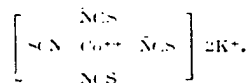
des structures AB_4 et A_2B_3 des thiocyanates complexes tétracoordinés prouve que dans ces assemblages l'ion complexe a respectivement la symétrie 4 et 2. L'abaissement de la symétrie du complexe, lorsque la composition varie de AB_4 à A_2B_3 , peut être expliqué par le passage à la structure moléculaire.

Pour élucider la nature de la liaison chimique de l'ion isothiocyanique complexe $Co(NCS)_2^{2-}$ on a procédé à la détermination de sa constitution. On déduit des distances interatomiques $Co-N$ égales à 2,15 Å que tout en conservant l'orientation tétraédrique des liaisons covalentielles le complexe de cobalt $Co(NCS)_2^{2-}$ possède une liaison $Co-N$ à prédominance ionique. Le caractère ionique prédominant des liaisons dans les complexes tétraédriques de cobalt bivalent est confirmé par des caractéristiques magnétiques. Mellor et Goldacre ont trouvé pour $(NH_4)_2Co(SCN)_4 \cdot 4H_2O$ $\mu_{eff} = 4,16 \mu_B$, ce qui correspond à la présence sur l'orbite 3d de trois électrons célibataires de l'ion Co^{2+} . La confrontation des données radiographiques sur les distances interatomiques et des valeurs des moments magnétiques pour les cristaux $(SCN)_4A_2Co \cdot 4H_2O$ et trois cristaux cubiques, dont l'atome de cobalt est lié aux atomes d'azote (tabl. 4), permet de constater que la nature de la liaison dans les composés de cobalt bivalent diffère de celle de cobalt trivalent.

Tableau 4

Composé	Distance Co-N, Å	Moment magnétique en unités, μ_B
$(SCN)_4A_2Co \cdot 4H_2O$	2,15	4,16
$Co(NH_3)_4Cl_2$	2,5	1,9 ⁰
$Co(NH_3)_5Cl$	1,9	0
$(NO_2)_4A_2Co$	2,05	0

Partant de la structure de l'enveloppe ionique de l'ion Co^{2+} la formule du thiocyanate complexe de cobalt doit être:



L'apparition de la liaison ionique dans les complexes de cobalt dépend de l'état valentiel de l'atome de cobalt et de l'électronégativité des groupes coordonnés. Ces conditions sont réalisées dans le complexe $\text{Co}(\text{NCS})_2^+$ qui contient le cobalt bivalent Co^{2+} et l'atome électronégatif d'azote de l'ion SCN^- . Dans les structures $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ et $\text{A}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ contenant le cobalt trivalent, les liaisons $\text{Co} - \text{N}$ sont à prédominance covalentielle tandis que dans la structure $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ à cobalt bivalent les liaisons $\text{Co} - \text{N}$ sont ioniques-dipolaires.

On sait d'après la chimie du mercure et du platine que par suite de leur caractère électronégatif ces éléments ont tendance à ne pas former d'ions en se combinant avec le groupe SCN . Cette circonstance est confirmée par la valeur de la distance $\text{Hg} - \text{S}$ 2,5 Å dans le cristal $(\text{SCN})_2\text{CoHg}$ qui correspond à des liaisons covalentielles entre les atomes de mercure et les atomes de soufre du groupe SCN . L'étude [20] de la structure des thiocyanates complexes de différents métaux a abouti à la découverte de deux formes isomères (à liaisons métal - soufre et métal - azote) chez les composés complexes à groupements triatomiques linéaires. On trouve dans la monographie de A. A. Grinberg [21] des données intéressantes sur l'isométrie nitro-nitritique des vanthogénates. Nous y lisons à propos du groupe SCN : «Werner a cru à un moment donné qu'il avait réussi également à mettre en évidence l'isométrie de sels chez les complexes à groupe SCN coordonné. Cependant les recherches ultérieures n'ont pas confirmé cette hypothèse. Aussi l'isométrie nitro-nitritique constitue-t-elle jusqu'à présent le seul exemple connu de l'isométrie saline dans les complexes». L'application de la méthode des rayons X à l'étude des thiocyanates complexes a permis d'étendre le domaine de l'isométrie de constitution et de déterminer la nature de la liaison chimique dans les isomères.

La formation du groupement $(\text{SCN})_2^+ \text{Co}^{3+}$ sert à caractériser l'ion Co^{3+} en chimie analytique. L'abaissement de la concentration de la solution aqueuse est accompagné de la dissociation de l'ion complexe isothiocyanique de cobalt $(\text{SCN})_2^+ \text{Co}^{3+}$ avec formation de l'ion hydraté Co^{3+} suivie du virage de la solution du bleu au rouge. L'instabilité de la sphère interne du complexe $(\text{SCN})_2^+ \text{Co}^{3+}$ Corésulte du caractère à prédominance ionique des liaisons.

Pour mettre en évidence les modifications de la nature de la liaison chimique en fonction de la nature du métal on a étudié une série de complexes appartenant au deuxième groupe de la classification périodique (zinc, cadmium, mercure) qui forment aussi des complexes tétrathiocyaniques.

c. Structure des thiocyanates complexes du type A_2B
de zinc, de cadmium et de mercure

Le zinc, le cadmium et le mercure forment des composés cristallins complexes à différentes teneurs en molécules d'eau: $(SCN)_4K_2Zn \cdot 4H_2O$, $(SCN)_4K_2Cd \cdot 2H_2O$ et $(SCN)_4K_2Hg$.

L'analogie entre les caractéristiques radiographiques [22] et l'égalité de l'intensité de réflexion des rayons X prouvent l'isomorphisme de $(SCN)_4K_2Zn \cdot 4H_2O$ et de $(SCN)_4K_2Cd \cdot 4H_2O$ dû aux différences insignifiantes entre les rayons ioniques de zinc Zn^{2+} (0,74 Å) et de cobalt Co^{2+} (0,72 Å). Ainsi on a établi que le zinc et le cobalt forment un complexe isothiocyanique. Le critère magnétique du caractère de la liaison chimique est inapplicable aux composés de zinc qui sont diamagnétiques, aussi bien dans le cas des liaisons ioniques que dans celui des liaisons covalentes. L'examen aux rayons X des thiocyanates complexes indique la prédominance du caractère ionique dans les liaisons de zinc et de cobalt bivalent.

Dans le cristal $(SCN)_4K_2Cd \cdot 2H_2O$ nous avons découvert une nouvelle configuration des liaisons valentiels du cadmium (fig. 12). L'atome de cadmium est entouré de quatre atomes de soufre ($2S_1$ et $2S_{11}$) équidistants, disposés à 2,66 Å aux sommets d'un rectangle aux côtés ($S_1 - S_{11}$) de 3,71 et 3,90 Å. De plus l'atome de cadmium est lié à deux atomes d'azote ($2N_1$) des groupes SCN appartenant aux complexes de cadmium des mailles élémentaires voisines, distantes de 2,45 Å. Le long de l'axe des y du cristal il se forme une chaîne infinie d'octaèdres ($2S_1$; $2S_{11}$ et $2N_1$) coordonnés autour des atomes de cadmium. Bien que les atomes de soufre et ceux d'azote entrent dans la sphère interne du complexe de cadmium, les natures des liaisons cadmium — soufre et cadmium — azote diffèrent sensiblement. Les liaisons cadmium — soufre sont à prédominance covalentielle et sont formées par les

électrons dsp^2 de l'atome de cadmium. Si l'on pense que les distances interatomiques sont égales à environ 2,52 Å dans le cas de la liaison covalentielle et à 2,87 Å dans le cas de la liaison ionique, on peut considérer que la longueur observée de 2,66 Å se rapporte à une liaison intermédiaire. Les liaisons cadmium — azote sont ioniques.

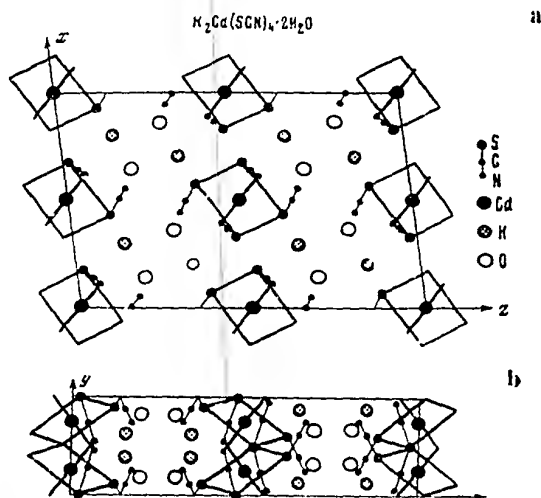


Fig. 12.

- a Projection de la structure $(SCN)_4K_2Cd \cdot 2H_2O$ sur le plan (010)
 b Projection de la structure $(SCN)_4K_2Cd \cdot 2H_2O$ sur le plan (100)

Outre le nickel, le palladium et le platine bivalents, la formation de configuration valentielle carrée est également caractéristique pour le cuivre et l'argent bivalents. Parmi les éléments du deuxième groupe¹ du système périodique, le cadmium est le seul qui manifeste une tendance à utiliser les électrons d pour la formation d'une liaison chimique. L'analyse de la constitution de $(SCN)_4K_2Cd \cdot 2H_2O$ permet de conclure à la non-équivalence

des liaisons du cadmium avec ou sans participation des électrons d. La différence entre la constitution des complexes de cadmium et de zinc apparaît aussi dans la formation des liaisons octaédriques dans la structure $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ($2\text{Cd} - \text{N}$, $4\text{Cd} - \text{Cl}$) en comparaison avec les liaisons octaédriques dans la structure: $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ($2\text{Zn} - \text{N}$, $2\text{Zn} - \text{Cl}$).

La disposition mutuelle des complexes voisins dans le plan (*coz*) est déterminée par les distances $\text{S}_I - \text{S}_{II}$ de 3,65 Å et 3,62 Å d'où l'on tire le rayon intermoléculaire moyen de soufre 1,82 Å. La distance entre les atomes d'azote des complexes voisins disposés le long de l'axe des y ($\text{N}_I - \text{N}_{II}$) est de 2,87 Å.

Le rôle dans la formation de la structure des atomes d'azote N_{II} du groupe thiocyanique ne manque pas d'intérêt. Ces atomes forment de robustes liaisons hydrogène $\text{N} \cdots \text{HO}$ avec les molécules d'eau, ce qui ressort des longueurs raccourcies $\text{N}_{II} - \text{O} = 2,73$ Å. Se référant à la bibliographie on peut situer les distances de la liaison hydrogène $\text{H} \cdots \text{HO}$ entre 2,7 et 3,0 Å et les distances de la liaison hydrogène $\text{O} \cdots \text{H} - \text{O}$ entre 2,5 et 2,8 Å. Le deuxième atome d'hydrogène d'une molécule d'eau ne forme pas de liaison hydrogène et est orienté probablement vers l'atome de soufre S_{II} du groupement voisin. Le sommet du triangle moléculaire H_2O occupé par l'atome d'oxygène est tourné vers l'ion potassium se trouvant à la distance $\text{K} - \text{O}$ de 2,56 Å.

Les ions potassium sont liés aux atomes de soufre se trouvant à des distances $\text{K} - \text{S}_I$ de 3,46, $\text{K} - \text{S}_I$ de 3,47 et $\text{K} - \text{S}_{II}$ de 3,34 Å. Ils sont liés aux atomes d'azote à des distances $\text{K} - \text{N}_I$ de 2,96 Å et $\text{K} - \text{N}_{II}$ de 3,42 Å. La non-équivalence des liaisons potassium - azote permet d'isoler certaines molécules de composition $\text{K}_2\text{Cd}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ réunies en chaîne le long de l'axe des y . L'analyse de la constitution des composés cristallins complexes étend les notions habituelles sur les sphères de coordination interne et externe. La liaison hydrogène $\text{H} \cdots \text{HO}$ de l'azote du groupe SCN du complexe du cadmium avec les molécules d'eau, stabilise le cristal. Ainsi, la stabilité du cristal est déterminée par la solidité des liaisons hydrogène, faciles à détruire à chaud. Les molécules d'eau des complexes de cobalt étudiés ci-dessus jouent un rôle cristallographique bien différent. Dans ce dernier cas les molécules d'eau s'insèrent dans les vides du réseau cristallin et,

comme le prouve l'examen par rayons X et chimique, le cristal peut fort bien exister à l'état anhydre. La stabilité du cristal est déterminée par le degré d'empilement des atomes et, par conséquent, le cristal anhydre doit avoir une stabilité moindre.

Les cristaux $(\text{SCN})_4\text{K}_2\text{Hg}$ (fig. 73) appartiennent au même groupe spatial et contiennent dans la maille le même nombre

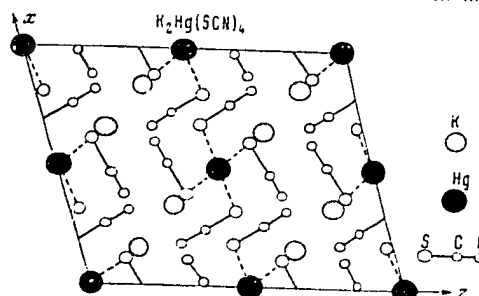


Fig. 13. Projection de la structure de $(\text{SCN})_4\text{K}_2\text{Hg}$ sur le plan (010).

d'unités pondérales que les cristaux $(\text{SCN})_4\text{K}_2\text{Cd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ils ne diffèrent que par la répartition des atomes de mercure et de cadmium, permettant de réaliser l'entourage tétraédrique de l'atome de mercure par les groupes thiocyaniques à distances $\text{Hg} \cdots \text{S}_I$ de 2,52 Å et $\text{Hg} \cdots \text{S}_{II}$ de 2,56 Å. Les distances observées de la liaison tétraédrique covalentielle $\text{Hg} - \text{S}$ de 2,52 Å ne diffèrent pas de celles obtenues par calcul. Les liaisons mercure-soufre sont formées par les électrons sp^3 .

Ainsi donc, pour les composés du type A_2B on a établi la transition qui va du composé isothiocyanique tétraédrique de zinc par le complexe intermédiaire plan de cadmium au complexe tétraédrique thiocyanique de mercure. Il va de soi que l'isomérisation de constitution est déterminée par la nature chimique du métal coordonné au complexe et ne dépend pas du type de la formule chimique AB ou A_2B .

Dans les structures du type AB $(\text{SCN})_4\text{CoHg}$ et $\text{A}_2\text{B}((\text{SCN})_4\text{K}_2\text{Hg})$ (fig. 13) nous constatons un empilement analogue des ions

tétraédriques complexes avec distribution antiparallèle des groupes thiocyaniques des complexes voisins. Dans le cristal $(\text{SCN})_4\text{K}_2\text{Zn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ les ions tétraédriques forment (les uns par rapport aux autres) un angle bien déterminé, correspondant à la disposition des axes de symétrie du cristal. L'abaissement de la symétrie du cristal jusqu'à celle du système monoclinique entraîne pour $(\text{SCN})_4\text{HgK}_2$ en comparaison avec $(\text{SCN})_4\text{HgK}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ une augmentation du degré d'empilement. Pour cette raison $(\text{SCN})_4\text{K}_2\text{Hg}$ cristallise à l'état anhydre. Dans le cristal $(\text{SCN})_4\text{K}_2\text{Hg}$ les ions potassium sont disposés à des distances inégales des atomes de soufre des groupes thiocyaniques relatifs aux complexes voisins $\text{K} - \text{S}_1$ 2,75 Å et $\text{K} - \text{S}_2$ 3,18 Å. Il s'ensuit que la formation de la structure moléculaire dans la maille de coordinance de composition A_2B est indépendante de l'isomérisation de constitution.

L'existence de la structure moléculaire entraîne l'abaissement de la symétrie propre du complexe dans le réseau et la non-équivalence structurale des groupes thiocyaniques dans le complexe. L'interaction électrostatique des ions potassium avec les atomes de soufre et d'azote des groupes thiocyaniques aboutit à la déformation des angles du tétraèdre $\text{Hg} - \text{S}$ jusqu'à la valeur de 102 et 118°. La liaison mutuelle des complexes se réalise par interaction avec les ions potassium.

L'abaissement de la symétrie du cation, accompagnée de l'augmentation des dimensions de celui-ci, peut se répercuter doublement sur la symétrie de l'anion complexe dans les thiocyanates complexes des métaux du type AB et A_2B .

1°. Il peut augmenter la symétrie du complexe. Ainsi, par exemple, le cristal $(\text{SCN})_4\text{Na}_2\text{Co} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ contrairement aux cristaux $(\text{SCN})_4\text{K}_2\text{Co}$ appartient au système quaternaire [23]. On peut l'expliquer par le fait que l'entourage tétraédrique des molécules d'eau propre aux ions de sodium augmente les dimensions du cation qui se rapprochent de celles de l'anion, et entravent, par conséquent, la formation de la structure moléculaire.

2°. Il peut abaisser la symétrie du complexe. C'est ainsi, par exemple, que dans le cristal $[(\text{En})_2\text{Cu}][(\text{SCN})_4\text{Hg}]$ qui appartient [24] au système monoclinique, les atomes de mercure se trouvent dans des complexes quaternaires généraux privés d'éléments de symétrie et, par conséquent, les complexes contiennent quatre

groupes thiocyaniques structuralement non équivalents. Les atomes de cuivre se trouvent aux centres de symétrie. Le cation est constitué par un complexe de diéthylène — diamine et de cuivre, composé de deux anneaux pentagonaux et son empaquetage avec le complexe thiocyanique de mercure déforme l'entourage tétraédrique du mercure dans le réseau.

L'analyse par rayons X de la structure des composés complexes permet de constater que la détermination des atomes lourds et légers de la structure se fait avec une précision inégale. La présence dans la structure d'un atome lourd provoque plusieurs phénomènes secondaires tels que: l'apparition d'ondes de diffraction, l'absorption des rayons X par le cristal, etc. Si l'on n'arrive pas à écarter ces phénomènes lors de l'examen de la structure, les positions des atomes légers devront être déterminées par analyse géométrique qui donne les distances interatomiques avec une précision d'au moins 0,1 Å. Dans le cas contraire, on pourrait être amené à des conclusions cristallochimiques inexacts, comme le montre le déchiffrement de la structure $(En)_2Cu(SCN)_4Hg$, bien que les positions des atomes légers C et N y aient été déterminées à partir de sections tridimensionnelles de la densité électronique du cristal. En déterminant la position de l'atome d'azote en présence d'atomes de mercure d'après la densité électronique du cristal, on arrive à localiser nettement l'atome d'azote dans le cristal $SCN \cdot HgCl$, alors que l'insertion de l'atome de brome à la place du chlore dans le cristal $SCN HgBr$ aboutit à un maximum plus étalé de la densité électronique de l'azote. C'est pourquoi nos dimensions du groupe SCN covalentiel sont établies à partir du cristal $SCN HgCl$ et non à partir de $SCN HgBr$.

L'analyse du cristal $[Cu(En)_2] [SCN)_4Hg]$ donne la distance $Hg - S = 2,56$ Å, ce qui correspond à la distance $2,54 \pm 0,02$ Å que nous avons trouvée dans le cristal $(SCN)_4K_2Hg$. On a obtenu les résultats suivants sur la structure du groupe SCN: $S - C =$

$1,57$ Å; $C - N = 1,35$ Å et angle $SCN = 156^\circ 24'$. Comme le montrent les données précédemment exposées sur la structure chimique du groupe SCN covalentiel, la distance $C - N = 1,33$ Å sort des limites de la liaison bicovalentielle $C - N$, alors que conformément aux états valentiels des atomes de carbone et d'azote dans le groupe SCN cette liaison devrait être multiple. La défor-

mation de l'angle SCN jusqu'à 156 24; c. à. d. de 24° par rapport à la configuration linéaire, suscite la même remarque.

On ne peut encore procéder à une confrontation suffisamment complète de la cristallographie des thiocyanates complexes tétracoordinés des métaux de composition AB et A_2B avec la structure des complexes apparentés d'halogénures et de cyanures. La bibliographie ne signalant pas de recherches systématiques sur la structure cristalline. Ainsi, pour les composés du type $Cl_4 MK_2$ (où $M=Zn, Cd, Hg$) on ne trouve que des données sur les mailles élémentaires et les groupements spatiaux dans $Cl_4 K_2Zn, Cl_4 Hg K_2H_2O$ alors que les structures de ces composés n'ont pas été étudiées.

Il est extrêmement intéressant de confronter les structures des complexes thiocyaniques tétracoordinés à celles des cyanures des métaux appartenant au deuxième groupe de la classification périodique des éléments, à savoir du zinc, du cadmium et du mercure. Dans la série des cyanures complexes on observe une transition isomorphique, alors que dans la série des thiocyanates, cette transition revêt un caractère morphotropique. Tous les cristaux $(CN)_4 K_2M$ présentent une structure cubique, où les groupes CN entourent tétraédriquement les atomes M et octaédriquement les ions potassium. La question de la nature de la liaison chimique entre le métal coordinateur et le groupe CN reste ouverte, car dans ces structures les coordonnées des atomes de carbone et celles d'azote n'ont pas été déterminées séparément. L'influence de la nature des substituants (SCN, CN) sur la sélection d'une configuration valentielle par le coordinateur du complexe s'est nettement affirmée dans le cas des complexes de cadmium. En interprétant ce phénomène il est nécessaire de tenir compte de l'énergie réticulaire qui dépend de la stabilité thermodynamique des ions complexes.

Le calcul des configurations électroniques des atomes par la théorie des groupes facilite la systématisation des structures à valences orientées et permet la prévision formelle des modes structuraux. Le problème des liaisons dirigées et de la mise en évidence des facteurs influant sur les relations entre la configuration des liaisons valentielles, la nature et les états valentiels des atomes constitue un important chapitre de la théorie de la

constitution chimique qui se développe à base des données obtenues par analyse de la structure des composés cristallins. Ce chapitre du problème général de physico-chimie se propose d'expliquer la formation des composés à l'état de solution et à l'état solide ainsi que leurs différences de propriétés. À ce point de vue, l'étude des corps à l'état cristallin offre la plus grande variété de structures allant de pair avec les manifestations les plus complexes de la

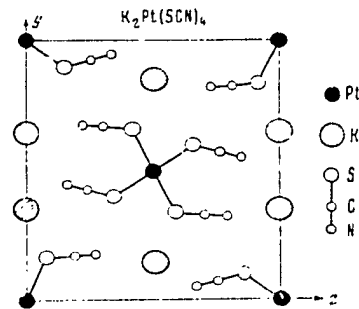


Fig. 14.

a. Projection de la structure (est $\text{Ni}_4\text{K}_2\text{Pt}$) sur le plan (011); b. Projection de la structure (est $\text{Ni}_4\text{K}_2\text{Pt}$) sur le plan (100).

nature de la liaison chimique. C'est ainsi que dans le thiocyanate cristallin complexe de cadmium on distingue nettement des liaisons très différentes: ioniques, covalentes, intermoléculaires, ainsi que des liaisons hydrogène.

d. Structure des thiocyanates de platine et de nickel du type A_2B

Dans l'étude des thiocyanates tétracoordinés du type A_2B une place particulière doit être réservée aux structures à complexes coplanaires. Comme représentants typiques de ces composés on peut considérer les complexes de platine, dont la structure plane a été expliquée par les calculs quantiques. La particularité de l'empaquetage des atomes dans le cristal monoclinique $(\text{SCN})_4\text{K}_2\text{Pt}$ tient à la disposition par paires d'ions-potassium tout le long de l'axe monoclinique des y (fig. 14), les ions potassium et les ions platine se disposant dans les plans (100). Les groupes SCN ne sont pas disposés dans les plans de symétrie et peuvent sortir du plan des quatre liaisons $\text{Pt}-\text{S}$. Cependant, tous les atomes du groupement tridécatomique $(\text{SCN})_4\text{Pt}$ sont dans un même plan voisin de (326). Aux sommets du carré et autour du platine figurent quatre atomes de soufre rattachés par les liaisons des électrons dsp^2 du platine. La distance interatomique $\text{Pt}-\text{S}$:

2,38 Å coïncide bien avec la somme des rayons covalentiels de platine et de soufre égale à 2,36 Å. Le rayon covalentiel de soufre dépasse celui de chlore de 0,05 Å. On en déduit la distance présumée $\text{Pt} - \text{Cl} = 2,33$ Å qui correspond à celle obtenue pour la structure du chloroplatinate de potassium et aux distances $\text{Pt} - \text{Cl}$ de 2,30, 2,15 et de 2,31 Å déterminées [26] dans les structures de la série de transition des sels ammoniacaux de platine tétravalent. La différence dans les configurations des complexes de platine (plane pour K_2PtCl_4) et octaédrique pour K_2PtCl_6) n'influence pas les dimensions du rayon covalentiel.

La chimie et la cristallographie du platine nous apprennent que ses complexes présentent des liaisons à caractère covalentiel. Les distances interatomiques observées confirment le caractère covalentiel des liaisons $\text{Pt} - \text{S}$ et $\text{Pt} - \text{Cl}$. Les quatre liaisons $\text{Pt} - \text{S}$ sont à configuration carrée (les deux distances $\text{S}_I - \text{S}_{II}$ étant égales à 2,33 Å). Dans le cristal $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ les atomes de chlore forment [27] autour de l'atome de platine un groupe coordonné rectangulaire dont les côtés égalent 3,41 et 3,12 Å. La distance $\text{Pt} - \text{Cl}$ égale 2,31 Å et les angles valentiels sont de 85 et 95°. Dans le cristal K_2PtCl_4 de valences on obtient une distribution carrée.

La distance entre les ions potassium voisins = 3,74 Å (cette distance dans le cristal NaK égale 3,55 Å). L'ion potassium est entouré d'atomes de soufre et d'azote des groupes thiocyaniques situés à des distances $\text{K} - \text{S}_I$ de 2,83 Å, $\text{K} - \text{S}_{II}$ de 3,86 Å, $\text{K} - \text{N}_I$ de 2,99 et de 3,53 Å et $\text{K} - \text{N}_{II}$ de 2,96 et 3,00 Å. L'inégalité des distances $\text{K} - \text{S}$ montre que dans les cristaux à complexes plans on peut isoler une structure moléculaire exactement comme dans les cristaux à complexes tétraédriques. Cette loi cristallographique a été mise en évidence au cours des études sur la constitution des thiocyanates complexes des métaux. Dans les cas des halogénures et cyanures complexes des métaux les dimensions des cations et des anions complexes diffèrent beaucoup moins et la modalité énoncée ne s'applique pas. Nous concluons donc que la tendance à la formation de la structure moléculaire dépend du rapport des dimensions de l'anion complexe et du cation et non point de la forme géométrique de l'anion.

D'intéressantes études par les rayons X sont effectuées en URSS sur la constitution des composés complexes des métaux du groupe platine. Ces travaux exécutés par G. B. Boki fournissent des données systématiques sur l'isométrie géométrique des complexes du platine.

La bibliographie radiographique offre des données [23] qui confirment la formule du thiocyanate complexe de cobalt $(\text{SCN})_4\text{CoNa}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (juliénite, minéral tétragonal). De son côté la bibliographie chimique indique que pour les thiocyanates de nickel la sélection du type du complexe dépend de la nature du métal alcalin (cristaux verts de $(\text{SCN})_4\text{Na}_2\text{Ni} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et cristaux bleus de $(\text{SCN})_6\text{K}_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par exemple). Les études sur les cristaux de sel sodé de thiocyanate complexe de nickel ont montré qu'ils appartenaient au système triclinique, ce qui a permis [29] d'établir leur formule chimique exacte: $(\text{SCN})_6\text{Na}_2\text{Ni} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. De cette manière on constate pour les thiocyanates bimétalliques du groupe du fer la formation, indépendamment de la nature du métal alcalin, de groupements thiocyaniques tétracoordinés dans les composés de cobalt et de groupements hexacoordinés thiocyaniques dans les composés de fer et de nickel.

III. CRISTALLOCHIMIE DES COMPLEXES THIOCYANIQUES HEXACOORDINÉS DES MÉTAUX

Pour élucider la constitution et la symétrie des ions octaédriques complexes ainsi que les causes déterminant les indices de coordination des ions complexes relativement aux ions de la sphère externe du complexe, nous avons étudié les thiocyanates hexacoordinés des métaux. Dans la formation des anions octaédriques complexes le rapport des dimensions des anions et des cations accuse une augmentation encore plus nette que dans le cas des anions complexes tétraédriques.

a. Homologie des structures des thiocyanates métalliques hexacoordinés

Les thiocyanates métalliques hexacoordinés de composition A_nB_m où A est un ion mono- ou bivalent de métal et B- un complexe hexacoordiné thiocyanique de métal existent dans une très large

gamme avec n de 1 à 4: $(\text{SCN})_6\text{PbPt}$; $(\text{SCN})_6\text{K}_2\text{Pt} \cdot (\text{SCN})_6\text{K}_2\text{Rh}$; $(\text{SCN})_6\text{K}_3\text{Cr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $(\text{SCN})_6\text{K}_4\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $(\text{SCN})_6\text{K}_4\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Contrairement aux composés complexes thiocyaniques tétracoordinés tous les composés thiocyaniques hexacoordinés que nous

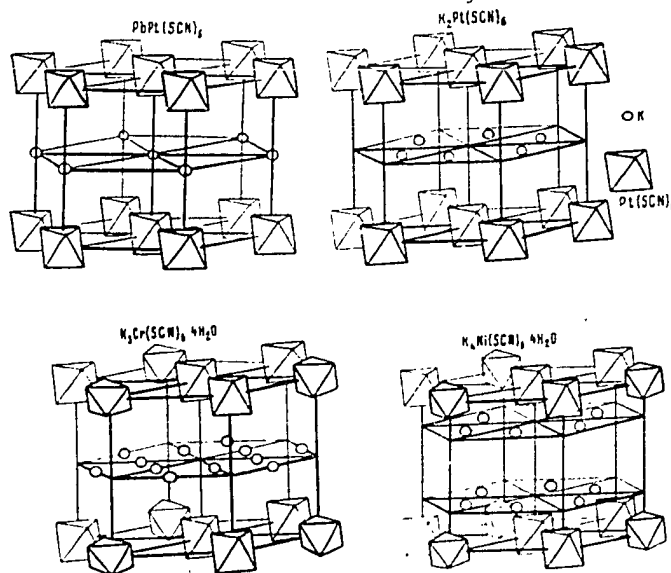


Fig. 1.

a - structure $(\text{SCN})_6\text{PbPt}$; b - structure $(\text{SCN})_6\text{K}_2\text{Pt}$; c - structure $(\text{SCN})_6\text{K}_3\text{Cr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; d - structure $(\text{SCN})_6\text{K}_4\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

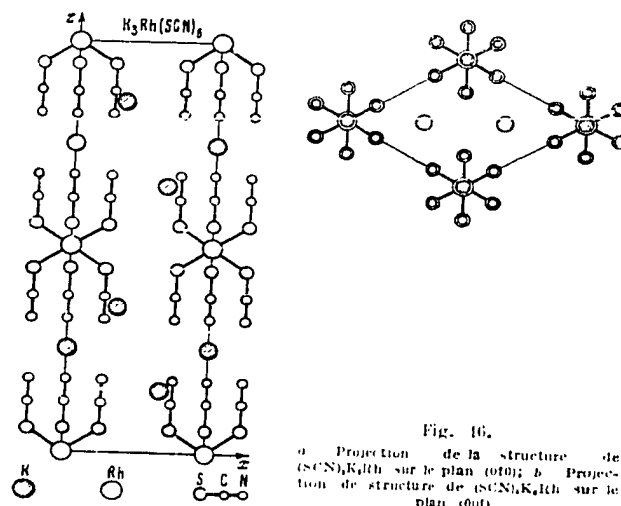
avons indiqués appartiennent, malgré les différences de composition, à une même série homologue de structure dans les limites du système rhomboédrique. L'homologie s'explique par le fait que l'ossature de l'édifice est subordonnée à la disposition de grands ions complexes thiocyaniques hexacoordinés et le motif de structure — à la localisation des entions entre les couches. La fig. 15

met en évidence les transitions structurales de la classe homologue $AB - A_2B - A_3B - A_4B$, sans toutefois signaler les complications dues aux différences d'orientation des complexes octaédriques. Toutes ces structures appartiennent au type stratifié, le nombre de couches d'ions potassium pouvant varier, dans les limites d'une maille unité de 1 à 3. On constate que dans les réseaux stratifiés la périodicité stricte est souvent perturbée. Ce fait est dû soit à des variations possibles dans la disposition mutuelle des couches, soit à des différences de répartition des particules structurales dans les limites d'une même couche. Pour les thiocyanates complexes des métaux hexacoordinés lorsque le nombre de particules pondérales dans la maille est $z = 1$, tous les ions complexes ont la même orientation; lorsque $z = 2$ on observe l'alternance d'orientation des ions complexes le long de l'axe c de la maille; lorsque $z = 3$ l'orientation des ions complexes devient variable.

b. Structure de l'ion thiocyanique hexacoordiné $(SCN)_6^{3-} Rh$

La structure des ions métalliques hexacoordinés a été élucidée par l'étude [22] du cristal $(SCN)_6K_3Rh$, dont la structure est présentée en projection sur la fig. 16. La distance interatomique $Rh - S$ dans le groupement $(SCN)_6^{3-}Rh$ égale $2,40 \pm 0,02$ Å. En raison du caractère covalentiel des liaisons d^2sp^3 et dsp^2 et de l'égalité qui existe entre les rayons covalentiels de rhodium trivalent (1,32 Å) et de platine bivalent (1,31 Å) les distances $Rh - S$ dans $(SCN)_6K_3Rh$ et $Pt - S$ dans $(SCN)_6PtK_2$ coïncident. L'angle valentiel de l'atome de soufre dans $Rh - S - N$ est de 120° . Le rayon intermoléculaire de l'atome de soufre est égal à 1,88 Å. Dans le cristal la symétrie de l'ion complexe $Rh(SCN)_6^{3-}$ est égale à 3. L'orientation presque parallèle des groupes thiocyaniques le long de l'axe de symétrie ternaire de l'octaèdre est caractéristique pour les composés homologues des ions hexacoordinés du cristal. Il s'ensuit que l'ion hexacoordiné prend la forme d'une colonne allongée à trois faces avec la symétrie d'un rhomboèdre et non d'un octaèdre. L'abaissement de la symétrie des ions complexes thiocyaniques hexacoordinés explique la différence

qui existe entre la symétrie des cristaux des thiocyanates et ceux des cyanures hexacoordinés.



c. Symétrie des ions complexes et symétrie des cristaux de thiocyanates des métaux tétra- et hexacoordinés

L'adjonction du groupe SCN au sommet d'un tétraèdre, d'un carré ou d'un octaèdre à angle valentiel au sommet, aboutit à la disparition de différents éléments de symétrie dans la formule de symétrie établie pour les figures géométriques régulières. Pour les thiocyanates tétra- et hexacoordinés, pour les cyanures et les halogénures des métaux, la symétrie de l'ion complexe, en comparaison avec celle du cristal correspondant peut: 1° soit être conservée et coïncider avec la symétrie du cristal; 2° soit être conservée et être inférieure à la symétrie du cristal; 3° soit être abaissée

et coïncider avec la symétrie des cristaux; 4 soit diminuer et être inférieure à la symétrie du cristal; 5 soit être abolie.

L'abaissement de la symétrie du complexe lors de la formation des cristaux est une conséquence de la déformation des angles valentiels sous l'influence du champ du cristal. C'est pourquoi le changement dans la symétrie du complexe dépend des conditions qui définissent le champ du cristal et la solidité des liaisons dans les ions complexes. Il importe de souligner que la déformation des angles valentiels est un phénomène fréquent dans les structures cristallines et que les déterminations précises des distances interatomiques dans les thiocyanates complexes des métaux ont démontré que les longueurs des liaisons dans les ions complexes restent fixes. Il s'ensuit que le champ du cristal fait sensiblement varier les angles valentiels, laissant pratiquement sans changements les distances interatomiques dans l'ion complexe. Cette circonstance résulte du fait que l'énergie de la liaison chimique (ionique ou covalentielle) dépasse sensiblement celle de l'interaction moléculaire. Par exemple, dans la sphère interne du com-

$$\begin{array}{c}
 \text{—S} \quad \quad \text{S—} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{M} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{—S} \quad \quad \text{S—}
 \end{array}$$
 plexe les atomes M — S sont reliés entre eux plus solidement que les atomes S — S. C'est la raison pour laquelle la longueur S — S variera dans une plus large mesure que la longueur M — S.

d. Indices de coordination et passage vers les structures moléculaires et stratifiées dans les thiocyanates tétra-et hexacoordinés des métaux

Les indices de coordination K des ions complexes relativement aux ions de la sphère extérieure (établis d'après les interdistances les plus courtes) auront pour les thiocyanates complexes tétra-coordinés des métaux les valeurs suivantes: $K = 4$ pour $(\text{SCN})_4\text{CoHg}$; $K = 2$ pour $(\text{SCN})_2\text{K}_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $(\text{SCN})_4\text{K}_2\text{Zn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $(\text{SCN})_4\text{K}_2\text{Cd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $(\text{SCN})_4\text{K}_2\text{Hg}$; $(\text{SCN})_4\text{K}_2\text{Pt}$. Ces indices de coordination seront pour les thiocyanates hexacoordinés des métaux: $K = 2$ pour $(\text{SCN})_6\text{PbPt}$; $K = 12$ pour $(\text{SCN})_6\text{K}_2\text{Pt}$; $(\text{SCN})_6\text{K}_3\text{Cr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{SCN})_6\text{K}_1\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $K = 8$ pour $(\text{SCN})_6\text{K}_3\text{Rh}$; l'indice

de coordination de l'ion complexe relativement aux ions de la sphère extérieure change, en premier lieu, avec le rapport des dimensions des particules structurales (thiocyanates tétra et hexacoordinés du type A_nB avec $n = 1, 2$) et le rapport du nombre des particules structurales (thiocyanates tétraordinés du type A_nB avec $n = 1, 2$ et thiocyanates hexacoordinés du type A_nB avec $n = 1, 2, 3, 4$). On ne doit pas considérer la variation des indices de coordination des composés complexes comme résultant uniquement des facteurs indiqués. Il faut encore prendre en considération le type de structure.

La formation des structures stratifiées dans les complexes considérés dépend en premier lieu des dimensions, de la forme et de la symétrie de l'ion complexe. La formation des structures moléculaires est conditionnée par le nombre et le rapport des dimensions des particules structurales. Pour comprendre la formation des types de structures déterminées avec les composés métalliques simples ou complexes il faut en premier lieu analyser l'interaction des atomes chimiquement hétérogènes lors de la formation des liaisons chimiques dans les composés cristallins.

CONCLUSIONS

L'étude aux rayons X de la constitution des thiocyanates métalliques simples et complexes a fourni une riche documentation expérimentale. La synthèse effectuée à base de cette documentation et en partant des types de la liaison chimique a permis de systématiser les données sur les structures cristallines et d'en déduire un certain nombre de lois cristallographiques sur la constitution des composés inorganiques.

Au cours de notre travail nous avons fait plusieurs observations nouvelles sur la structure chimique: 1° du groupe SCN; 2° des cristaux ioniques de thiocyanates des métaux; 3° des composés moléculaires thiocyaniques; 4° des composés thiocyaniques à liaison hydrogène; 5° des thiocyanates complexes d'un certain nombre de métaux de transition ainsi que de métaux du 2^e groupe de la classification périodique constituant autour du métal coordinateur l'édifice le plus répandu -- à indice de coordination 4 et 6.

Après avoir analysé et confronté les structures cristallines de divers thiocyanates des métaux ainsi que celles des thiocyanates, des cyanures et des halogénures métalliques, nous avons établi plusieurs lois générales pour la cristallographie des composés inorganiques simples ou complexes.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. S. Jdanov, V. A. Pospélov, Journal Fizicheskoi Khimii, 24, 521, 465, 679, 1957.
2. G. S. Jdanov, E. A. Chougam, Journal Fizicheskoi Khimii, 19, 433, 515, 519, 1945.
3. H. P. Klug, Z. Kristallogr., 85, 214, 1933.
4. W. Büsser, P. Günter, R. Tuhin, Z. Phys. Chem., 24, 1, 1934.
5. Z. V. Zvonkova, G. Jdanov, Journal Fizicheskoi Khimii, 23, 1495, 1949.
6. C. I. Beard, B. P. Bailey, J. Chem. Phys., 15, 762, 1947.
7. C. I. Beard, J. Chem. Phys., 18, 1437, 1950; 19, 975, 1951.
8. Z. V. Zvonkova, G. Jdanov, Journal Fizicheskoi Khimii, 24, 1345, 1950.
9. G. S. Jdanov, Z. V. Zvonkova, Doklady Akademii Nauk SSSR, 82, 743, 1952.
10. G. S. Jdanov, I. Ismailzade, Doklady Akademii Nauk SSSR, 68, 95, 1949.
11. R. C. Evans, An Introduction to Crystal Chemistry, Cambridge Univ. Press., 1939.
12. N. V. Belov, Structure des cristaux ioniques et des phases métalliques, Ed. de l'Académie des Sciences de l'URSS, 1947.
13. G. S. Jdanov, Z. V. Zvonkova, Journal Fizicheskoi Khimii, 25, 100, 1951.
14. Z. V. Zvonkova, G. S. Jdanov, Journal Fizicheskoi Khimii, 26, 586, 1952.
15. R. L. Crawford, D. E. Mann, Rev. Phys. Chem., Ann. 1, 151, 1950.
16. G. S. Jdanov, V. Sanadze, Journal Fizicheskoi Khimii, 26, 469, 1952.
17. A. Ferrari, L. Cavalea, Gazz. chim. ital., 78, 806, 1948.
18. I. M. Jeffrey, Nature, 159, 610, 1947.
19. P. Selwood, Magnetochemistry, N. Y., Interscience Publ., 1943.
20. G. S. Jdanov, Z. V. Zvonkova, Journal Fizicheskoi Khimii, 24, 1339, 1950.
21. A. A. Grinberg, Introduction à la chimie des composés complexes, Ed. Goskhimizdat, Leningrad, 1951.

22. Z. V. Zvonkova. Journal Fizicheskoi Khimii, 26, 1798, 1804, 1952; 27, 98, 1953.
23. Zapiski Leningradskogo gornogo instituta 13, Nr. 1, 127, 1939.
24. H. Scouloudi, C. H. Carlisle. Nature, 166, 367, 1950.
25. G. Kimball. J. Chem. Phys., 8, 188, 1940.
26. G. B. Bokii. Izvestia Akademii Nauk SSSR, seria fiz., 15, 170, 1951.
27. N. Belov, G. B. Bokii, L. P. Popova. Izvestia Akademii Nauk SSSR, otd. khim. nauk., 249, 1947.
28. G. S. Jdanov, Z. V. Zvonkova, V. P. Glouchkova. Journal Fizicheskoi Khimii, 27, 106, 1953.
29. G. S. Jdanov, K. J. Tobelko, Z. V. Zvonkova. Doklady Akademii Nauk SSSR, 88, 679, 1953.

К. Т. ПОГОШИН
О ЦИКЛИЧЕСКО-ПЕПТИДНОМ
СТРОЕНИИ БЕЛКА

K. T. POROSHINE
SUR LA STRUCTURE CYCLOPEPTIDIQUE
DES PROTÉINES

О ЦИКЛИЧЕСКО-ПЕПТИДНОМ СТРОЕНИИ БЕЛКА

Проблема белка является наиболее сложной и важной в области современного естествознания. Хорошо известна формулировка Ф. Энгельса [1], указывающая, что *«Жизнь есть способ существования белковых тел, и этот способ существования состоит по своему существу в постоянном самообновлении химических составных частей этих тел»*. Одна из центральных задач науки состоит в познании химического строения белка. Решение этой задачи заключается в раскрытии химической структуры белка и его физических свойств, его превращений и изменений, зависящих часто не только от химической и физической спецификации, но и от той среды, в которой он находится.

Среди природных и синтетических высокомолекулярных соединений белки занимают особое место. Достаточно указать на основные отличия природных белковых полимеров от синтетических высокомолекулярных соединений (в частности, полиамидов). Эти отличия заключаются, с одной стороны, в том, что в белках чередуются значительные количества разнообразных мономеров (аминокислот), а с другой, в том, что полирность заряженных групп придает особенность внутримолекулярным связям. Но крайней мере эти две особенности имеют большое значение не только для структуры макромолекулы белка, но и в создании высокоорганизованных белковых соединений, способных выполнять постоянный обмен веществ с окружающей их внешней средой.

Изучение химического строения белка в течение последнего времени сводится к двум основным направлениям. К одному относится так называемая полипептидная теория, признающая в молекуле белка только пептидные связи, ко второму — циклическая пептидная теория с ее 1,4 (ациламинными) и 2,5 (амидными) пептидными замещениями у пиперазинов.

Согласно этим представлениям возможны две схемы построения микроструктуры белка. По «структуре 1» пиперазиновые циклы образуют основную цепь, а полипептидные цепочки, главным образом трипептидные, являются боковыми, заканчиваясь карбоксильными группами. По «структуре 2» пептидные цепи, могущие достигать и большой величины, связаны циклами через каждые три азота. Схемы этих микроструктурных фрагментов приведены ниже:

Схема 1
(Структура 1)

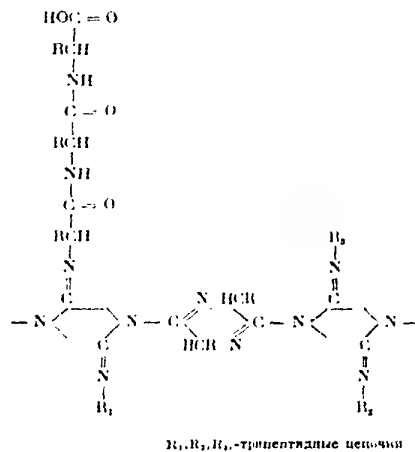
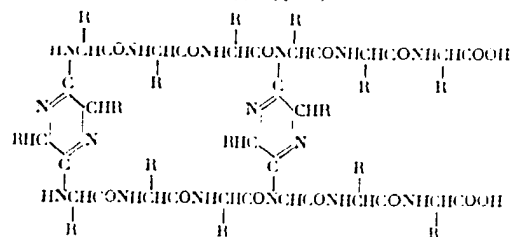


Схема 2
(Структура 2)



Второе направление многообразнее и содержательнее первого, и оно открывает широкие перспективы в изучении белка. Работы академика И. Д. Зелинского [3] и его школы ведутся именно по второму направлению.

Предшественником современной теории химического строения белка явился знаменитый русский ученый А. И. Данилевский [4]. Он впервые подошел к структуре белка с точки зрения органической химии, и им было указано на большое значение молекулярного веса белка и амфотерный его характер. А. И. Данилевский применил биуретовую реакцию для установления структуры белка, на основании которой он задолго (1888 г.) до Гофмейстера и Э. Фишера почти вплотную подошел к вопросу о наличии пептидных связей в белковой молекуле. Одновременно следует указать, что А. И. Данилевский не придерживался точки зрения, признающей только полипептидное строение белка. Не менее значимыми являются его работы о микромолекулах белка и способах их соединения в макромолекулы. После работ А. И. Данилевского, являющимися значительными для теории химического строения белка, большое развитие приобрели хорошо известные работы Гофмейстера, а затем и Э. Фишера [5], высказавших определенные положения о строении белка как полипептидных построениях. Полипептидная теория Гофмейстера — Фишера — Абдергальдена нашла широкое распространение и поддержку большинства химиков.

Эта теория основывается на следующих четырех положениях: синтез пептидов, выделение пептидов из продуктов ферментативного и кислотного-щелочного гидролиза, ферментируемость синтетических форм пептидов определенными ферментами и, наконец, образование медных «биуретовых» комплексов пептидов и белков.

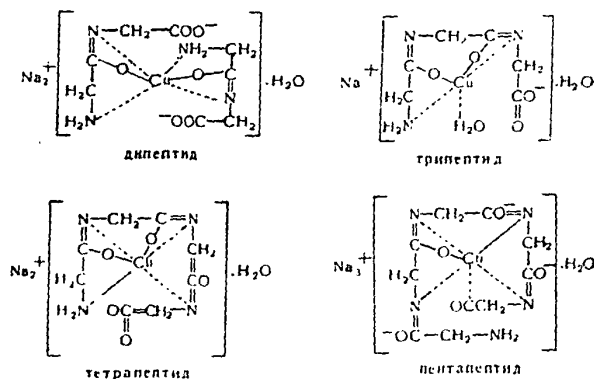
Однако, несмотря на известную простоту и стройность теории полипептидного строения белка, подтверждаемую приведенными выше положениями, появились факты, противоречащие этой теории, роль которых увеличивалась с каждым годом. В связи с этим небезинтересно будет привести выражение творца химического строения А. М. Бутлерова: «Факты, не объяснимые существующими теориями, наиболее дороги для науки: от их разработки следует по преимуществу ожидать ее развития в ближайшем будущем» [2].

Какие же факты не могли быть объяснены полипептидной теорией? Такими фактами являются: выделение циклических форм при деградации белка, нахождение пептиразонов в продуктах восстановления белка, установление количественного содержания дикетопептиразонов в белках, обнаружение в продуктах окисления оксамида, получающегося только при окислении дикетопептиразонов, наличие цветных реакций белков, указывающих на существование циклических структур в безводной молекуле (реакции с пикриновой и диитробензойной кислотами), и др.

Наиболее важное значение имели исследования советских ученых [6] по количественному установлению циклических форм в белках, а также по исследованию «биуретовых» медных комплексов аминокислот, пептидов, амидинов, белков и продуктов их деградации. Н. И. Гаврилов совместно с В. С. Базмбухой [6] разработали оригинальный фотофотометрический метод, с помощью которого они количественно установили содержание дикетопептиразоновых структур в ряде белков. Это послужило доказательством существования циклических форм азота в молекуле белка. Позже Н. И. Гаврилов с А. В. Конериной [6], применив метод электровосстановления белков, доказали как существование циклических структур, так и количественное содержание дикетопептиразонов в ряде нативных белков.

В нашем сообщении мы остановимся на изучении металло-органических, в частности, медных «биуретовых» комплексов некоторых пептидов, амидиновых производных дикетовальериана и белков.

Пептиды в зависимости от длины цепи образуют медные, так называемые «биуретовые» комплексы трех типов: дипептиды — «синие»; трипептиды — «фиолетовые»; тетра- и выше пептиды — «красные» комплексы. Спектрофотометрические кривые поглощения света этих медных «биуретовых» комплексов имеют характерные максимумы, соответственно при следующих длинах волн света: 610—630 мμ, 580 мμ и 505—515 мμ. Рядом ученым [7] установлено, что пептиды способны вступать в стереометрические отношения с медью при образовании комплексов. Структурные формулы «биуретовых» комплексов пептидов различной длины приведены ниже.



Спектрофотометрические кривые, полученные нами при исследовании двух гексапептидов (аланин-тетраглицин-глицин и аланин-аланин-триглицин-глицин) приведены на рис. 1. Для сравнения на этом рисунке приведена спектрофотометрическая кривая глицинового тетрапептида.

Похожие пептидов нами спектрофотометрически были исследованы амидин-дигидропиразин-бисдиглициллизин, в виде его метилового эфира, и дана структура медного «биуретового» комплекса этого амидина.

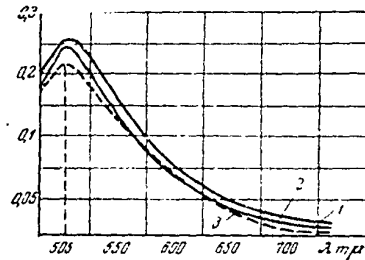


Рис. 1. Спектрофотометрические кривые «биуретовых» комплексов пептидов.

1 — аланин — тетраглицил — глицин; 2 — аланин — аланин — триглицил — глицин; 3 — триглицил — глицин

Исследование амидина представляло интерес в связи с тем, что это соединение построено из восьми аминокислотных остатков, что соответствует октапептиду. Можно было бы ожидать либо спектра поглощения, аналогичного гексапептиду, либо спектра поглощения удвоенной интенсивности дипептида (если не будет участвовать амидинная группа в образовании комплекса), или, наконец, двойного спектра поглощения трипептида (в случае, если будет участвовать в образовании комплекса амидинная группа).

Спектрофотометрическая кривая раствора «биуретового» медного комплекса исследуемого амидина приведена на рис. 2. На этом же рисунке приведены для сравнения кривые спектров поглощения белка (казеиновой кислоты) и трипептида. Как можно видеть, амидин имеет максимум поглощения на длине волны, равной 580 мμ, т. е. его «биуретовый» комплекс соответствует трипептидному комплексу. Следовательно, хотя амидин по числу аминокислотных остатков равен октапептиду, но включенная циклическая структура и виде дигидропиразина разде-

дает гексапептидную цепь на две равные — трипептидные — и тем самым не дает возможности образовываться «биуретовому» медному комплексу гексапептидного характера. Можно также сделать вывод, что в образовании комплекса участвует и амидинная группа, давая тем самым возможность образования пол-

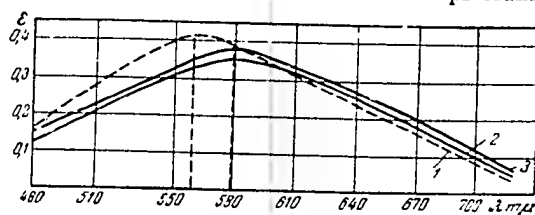
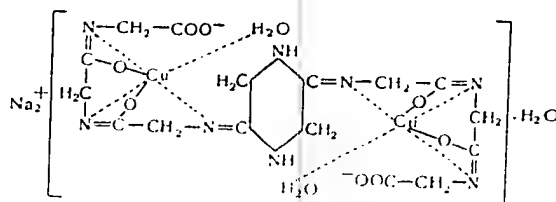


Рис. 2. Спектрофотометрические кривые амидина, трипептида и белка (казеиновой кислоты).
1 — аспаргиновая кислота; 2 — трипептид (глициловый); 3 — амидин

ного медного комплекса за счет трипептидов, связанных с циклом. Исходя из этих положений, структура «биуретового» комплекса исследуемого амидина имеет следующий вид:



В образовании медного «биуретового» комплекса пептидов имеет большое значение концентрация ионордных ионов, так как в зависимости от этого меняется и интенсивность поглощения. Наиболее устойчивые «биуретовые» медные комплексы образуются в зоне 11,5 — 12,5 pH. Нами была определена устойчивость пептидов в зависимости от перехода из сильно щелочной зоны в менее щелочную. В качестве показателя была взята величина интенсивности поглощения света (ϵ) при $\lambda = 505$ mμ (для глицинового тетрапептида и при $\lambda = 580$ mμ

(для трипептида). Путем электрометрического титрования (водородный электрод) определялись величины рН, а спектрофотометрически — величина ϵ . Результаты приведены в табл. 1 и на рис. 3.

Таблица 1

Величина интенсивности поглощения света, измеряемая «бюретовыми» комплексами пептидов в зависимости от концентрации водородных ионов

Трипептид		Тетрапептид	
ϵ	рН	ϵ	рН
0,6312	12,55	0,6210	12,68
0,5311	12,20	0,6015	11,42
0,4512	11,82	0,5815	10,82
0,3802	11,42	0,5585	10,05
0,3210	10,92	0,5010	9,35
0,2395	10,10	0,4110	8,80
0,1850	9,55	0,3205	8,40
0,1050	8,20	0,2015	7,95
0,0555	7,40	0,0610	7,33

На рис. 3 для сравнения приведены результаты исследований с пептонами казеина (казеиновой кислотой).

Детальные исследования медных «бюретовых» комплексов пептидов дали нам возможность [8] установить следующее.

1. При прибавлении меди к смеси пептидов (ди-, три- и тетрапептидам) в первую очередь возникают «красные» комплексы за счет тетрапептидов. После того как последние будут связаны медью полностью, наступает образование «фиолетового» комплекса — трипептида и, наконец, возникает «синий» (ди-пептидный) комплекс. При наличии в смеси аммиака последний дает аммиакат меди после связывания всех пептидов.

2. В образовании «бюретовых» комплексов медь может отниматься от пептидов путем прибавления к комплексу пептида большей дозы. Так, из «синего» ди-пептидного комплекса путем прибавления трипептида возникает «фиолетовый» комплекс — трипептидный, из которого путем прибавления тетрапептида образуется «красный» комплекс.

Пользуясь установленными свойствами, можно раздельно определить количество пептидов, находящихся в смеси и различающихся между собой по длине цепи. Этот метод дифференцированной спектрофотометрии был описан нами ранее [8]. Пользуясь этим методом, нами было установлено образование при первичном гидролизе белка пептидов большой длины.

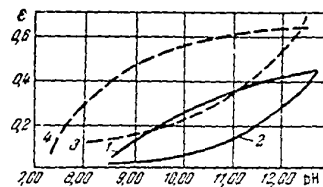


Рис. 3. Зависимость интенсивности поглощения света медных «биуретовых» комплексов от концентрации водородных ионов. 1 — кристаллические комплексы гидролизата — пептоны; 2 — фибриновые комплексы гидролизата — пептоны; 3 — «биуретовые» комплексы трипептида (глицилаланин), 4 — «биуретовый» комплекс тетрапептида.

Для изучения структуры белка большое значение приобрели исследования в области металлоорганических «биуретовых» комплексов. Этим вопросом занимался ряд ученых [9]. Однако основным недостатком исследований в области металлоорганических «биуретовых» комплексов белков явилось то обстоятельство, что для изучения брались препараты белка без какой-либо химической и физико-химической их характеристики.

В наших исследованиях ставилась задача спектрофотометрически исследовать медные «биуретовые» комплексы некоторых белков. В качестве объектов исследования были взяты: казеин по Гаммерстену, глицинин (белок из семян сои), лецитин (белок из семян гороха) и желатина. Кроме того, нами были специально приготовлены белковые препараты в виде так называемых протоколлоидов, выделенные из белков растительного и животного происхождения по известному методу С. С. Перова [10]. К таким объектам относились казеиноид и фибриноид.

протокислоты, а также препараты, выделенные из семян гороха и овса. Характеристика препаратов белков, полученных в виде протокислот, дана в табл. 2.

Таблица 2

Химическая и физико-химическая характеристика белковых препаратов

Показатели	Наименование белковых препаратов			
	казеин	фибрин	овес	горох
Число титрований *	8,35	9,3	8,69	9,19
Рефракции	1,3350	1,3348	1,3350	1,3346
Вязкость уд. (η_{sp})	1,30	1,53	1,40	1,71
Поверхностное натяжение	0,80	0,90	0,78	0,85
Электропроводность $K \cdot 10^{-2}$	48,25	47,07	55,60	58,48
Удельное вращение (α)	-95°	-82°	-82°	-91,50°
Азот аминный	0,32	0,37	0,42	0,35
Азот общий	15,60	15,20	15,71	15,60
Азот амидный	1,62	1,75	1,80	1,90
Азот оснований	3,19	3,45	3,60	3,50
Азот моноаминопептидов	10,25	10,79	10,22	9,80

При мечении. Для физико-химических измерений использовались 1%-ные растворы белка в едком натре. Количество щелочи, необходимое для полного перевода белка в протопласт, бралось в эквивалентном отношении к препарату, что определялось исходя из числа титрований. Для определения удельного вращении применялись 1%-ные растворы белка в 0,1 н. щелочи. Измерения выполнялись при 18°.

Для приготовления растворов медных «биуретовых» комплексов применялась следующая методика. К навеске белкового препарата в 200 мг прибавлялось 100 мл 3%-ного едкого натра. После растворения белка в щелочном растворе небольшими порциями при энергичном встряхивании вносилось 0,25 М уксуснокислой меди до появления не исчезающих хлопьев гидрата окиси меди. По истечении одного часа осадок отцентрифугировался и окрашенный раствор медного «биуретового» комплекса поступал на спектрофотометрическое исследование. Результаты спектрофотометрических наблюдений над раство-

* Число титрований — количество 1 н. NaOH в мл, необходимое для нейтрализации одного грамма белка по фенолфталеину.

рами медных «биуретовых» комплексов казеина, глицинина, ле-
гумина и желатина сведены в табл. 3.

Таблица 3

Значение ε^ для растворов медного «биуретового» комплекса белков*

Длина волны, нм	Казеин Гаммерстена	Глицинин	Легумин	Желатина
480	0,1120	0,2275	0,2130	0,2512
505	0,2315	0,2750	0,2520	0,3620
530	0,3250	0,3470	0,2980	0,4553
550	0,3760	0,3820	0,3310	0,5020
560	0,3880	0,3935	0,3487	0,5120
570	0,3712	0,3785	0,3312	0,5329
580	0,3507	0,3620	0,2768	0,5005
610	0,3015	0,3245	0,2315	0,4112
630	0,2610	0,2753	0,2248	0,3528
690	0,1368	0,1671	0,0870	0,0601
720	0,0685	0,0735	0,0429	0,0120

* ε — коэффициент экстинкции поглощения света.

Спектрофотометрические кривые поглощения света раство-
рами медных «биуретовых» комплексов этих белков показаны
на рис. 4.

Как видно из цифр, приведенных в табл. 3, и кривых спек-
тров поглощения (рис. 4), все эти белки, за исключением желат-
ина, имеют один максимум поглощения на длине волны 560 нм.
Желатина имеет максимум, сдвинутый в сторону большей длины
световых волн, 570 нм. Характерна для этих препаратов различ-
ная интенсивность поглощения света, что указывает на разно-
образие и построение медного «биуретового» комплекса с от-
дельными компонентами белковой макромолекулы. Характер
кривых для каждого из этих белков также различен. Наклон
кривых на участке 480—550 нм характеризует различие в ко-
личественном содержании тех частей в белковой макромолеку-
ле, которые образуют с медью так называемые «красные биуре-
товые» комплексы. В подтверждение этого было установлено
при помощи разработанного нами [8] метода дифференциро-

ванной спектрофотометрии соотношение количества меди, необходимого для образования «красного» и «фиолетового» комплексов. Результаты исследования приведены в табл. 4.

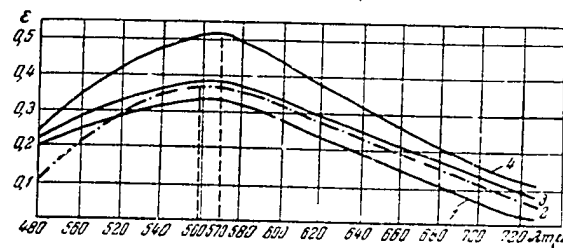


Рис. 4. Спектрофотометрические кривые поглощения света «биуретовыми» комплексами белков.

1 — легумин; 2 — казеин по Гаммерстену; 3 — желатин; 4 — изалятин.

Таблица 4

Количество меди, связанной с «биуретовыми» комплексами белков

Наименование белка	Количество белка, г	Количество ионов меди, связанных с белком, мг	Количество меди, необходимое для образования			
			«красного» ком- плекса		тригентадного «фиолетового» ком- плекса	
			мг	%	мг	%
Желатина	1,25	450,0	8,4	6,0	131,6	94,0
Легумин	1,32	187,1	9,94	5,3	177,19	94,7
Глицины	1,35	236,5	10,1	4,24	226,4	95,75
Казеин Гаммерстена . .	1,17	134,5	9,81	7,3	124,69	92,70

Примечание. Количество меди, необходимое для образования «биуретового» комплекса всей навески белка, определено титриметрическим методом [6].

При анализе табл. 4 можно сделать заключение, что исследуемые препараты белков казеина Гаммерстена, желатина, а также растительные белки, выделенные по так называемому классическому — солевому способу, различаются между собой как по количеству меди, необходимой для образования «биуре-

гового» комплекса всей навески белка, так и по количеству меди, идущим на связывание «красного» (тетра-, пента- и гексапептидов) и «фиолетового» (трипептидного) комплексов. Наибольшее количество меди, необходимое для образования «красного» комплекса, имеет казеин (7,3%), затем желатина (6,0%). Растительные белки характеризуются пониженными цифрами: легумин 5,3% и глицинин 4,24%. Основная масса белка

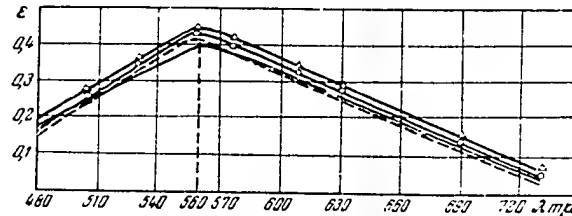


Рис. 5. Спектрофотометрические кривые поглощения света «биуретовыми» комплексами белковых протокидот.
1 — казеиновая кислота; 2 — фибринозная кислота; 3 — желатина; 4 — глицинин.

представлена соединениями, дающими с медью «биуретовые» комплексы трипептидного характера. Это выражается следующими цифрами: казеин 92,7%, легумин 94,7%, глицинин 95,76% и желатина 94,0%.

После спектрофотометрического исследования этих белков было проведено аналогичное изучение белковых препаратов, выделенных по типу «протокидот». Метод приготовления растворов медных «биуретовых» комплексов был тот же, что и для предыдущих белков. Результаты спектрофотометрического изучения «биуретовых» растворов белков, выделенных по типу казеиновой протокидоты, сведены в табл. 5. Кривые спектров поглощения растворов медных «биуретовых» комплексов белков типа протокидот представлена на рис. 5.

При анализе опытных данных, приведенных в табл. 5, и кривых рис. 5 можно сделать вывод, что растворы медных «биуретовых» комплексов белков типа протокидот имеют максимум поглощения света для длины волны, равной 560 мμ.

Таблица 5

Значения ϵ для раствора «биуретового» комплекса белков, выделенных по методу получения казеиновой кислоты [10]

Длина волны, нм	Казеин	Фибрин	Белок из семян гороха	Белок из семян овса
480	0,1735	0,1552	0,1950	0,1743
505	0,2538	0,2458	0,2672	0,2457
530	0,3448	0,3310	0,3575	0,3179
550	0,4025	0,3920	0,4182	0,3743
560	0,4269	0,4115	0,4388	0,4076
570	0,4035	0,3840	0,4250	0,3790
580	0,3958	0,5720	0,4062	0,3693
610	0,3140	0,2012	0,3328	0,2605
630	0,2745	0,2507	0,2817	0,2537
690	0,1250	0,1138	0,1513	0,1290
730	0,0462	0,0430	0,0527	0,0537

Интенсивность поглощения света для белковых препаратов почти одинакова. Наибольшая разность в интенсивности поглощения света наблюдается при длине волны 580 нм между белком гороха и белком семян овса. Эта разность достигает величины 0,0359. В белках, выделенных другими методами, помимо того, что имеется расхождение в максимумах поглощения света (желатина при $\lambda = 570$ нм, казеин по Гаммерстену при $\lambda = 560$ нм), наблюдается значительная разность в интенсивности поглощения света. Так, например, между желатиной и легумином максимальная разность поглощения света растворами медных «биуретовых» комплексов при длине волны 570 нм достигает величины 0,2007, т. е. почти в десять раз больше, чем для белков типа протокиелот. Характер кривых для протокиелот и для так называемых классических белков различен.

При дифференцированной спектрофотометрии растворов медных «биуретовых» комплексов белков типа протокиелот установлены количества меди, необходимые для связывания всей навески белка в «биуретовый» комплекс, а также для участия в образовании красных и фиолетовых комплексов белковой макромолекулы. Результаты даны в табл. 6.

232

Таблица 6

Количество меди, связанной в «биуретовый» комплекс белков, выделенных в виде протокислот

Наименование белка	Количество белка, г	Количество меди, связанной в белке, мкг	Количество меди, необходимое для образования			
			«красного» комплекса		«фиолетового» трипептидного комплекса	
			мг	%	мг	%
Казеиновая кислота . .	1,15	130,8	9,2	7,03	121,6	92,97
Белок из семян овса . .	1,20	137,5	9,55	6,95	127,95	93,05
Белок из семян гороха	1,10	131,0	8,9	6,79	122,10	93,21

Данные табл. 6 указывают на то, что количество пептидных цепей, содержащих больше трех аминокислотных остатков в белках типа протокислот, составляет от 6,79 до 7,03%. В белках, выделенных другими способами (см. табл. 4), эти величины колеблются от 4,25 (глицинии) до 7,3% (казеин Гаммерстена). Количество пептидных цепей (тримеров) в протокислотах составляет, так же как и в классических белках, основную массу всей макромолекулы белка. В белках-протокислотах количество меди, необходимое для образования фиолетового комплекса, составляет от 92,97 до 93,21% общего количества меди, идущей на связывание в «биуретовый» комплекс всей массы белка. В белках, полученных другими способами (казеин по Гаммерстону, легумин, глицинии, желатина), соответственные количества меди находятся в более широких границах, а именно: 92,70 — 95,75%. Приведенные цифры указывают, что белки протокислоты являются более однородными фракциями, чем белки, полученные иными методами.

Спектрофотометрические наблюдения над растворами металлоорганических «биуретовых» комплексов белков растительного и животного происхождения показывают, что максимум поглощения их относится к длине волны, равной 560 мμ. Если бы белковая макромолекула была построена в виде длинных полипептидных (полиамидных) цепей, как это предполагали в свое время Фишер и Абдергальден, то максимум поглощения

должен был находиться для длины волны, равной 505—520 мμ. В соответствии со схемами построения микроструктуры белка 1 и 2, приведенными выше, можно предположить строение мед-

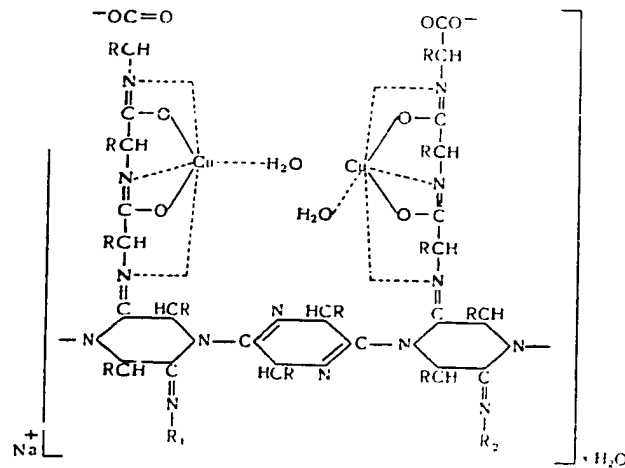


Рис. 6. Строение медного «бипиретового» комплекса белка по структуре 1.

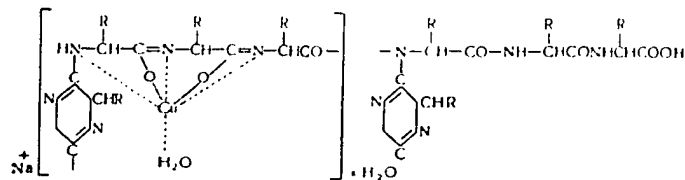


Рис. 7. Строение медного «бипиретового» комплекса белка по структуре 2.

ных «бипиретовых» комплексов для белковых микроструктурных фрагментов соответственно рис. 6 и 7.

Благодаря разработанному нами методу дифференциальной спектрофотометрии стало возможным количественно опре-

делить ход первичной деструкции белка. В качестве наиболее удобной характеристики этого может служить количество меди, необходимой для образования «красного» комплекса при максимуме поглощения $\lambda = 505$ мк. Объектами изучения были препараты белка, полученные по методу С. С. Перова [10] из семян овса и казеина.

Данные, характеризующие кинетику процесса в начальной стадии гидролиза, приводятся в табл. 7 и на рис. 8.

Таблица 7

Количество меди, необходимое для образования «красного» металлоорганического комплекса с максимумом поглощения при длине волны 505 мк (в миллиграммах на 1 г белка)

Время гидролиза, мин	Белок	Способ деструкции		Время гидролиза, мин	Белок	Способ деструкции	
		катализатор (вещ-во)	вещество (вещ-во)			катализатор (вещ-во)	вещество (вещ-во)
1	Растительный	7.8	4.3	4	Растительный	11.0	18.6
	Животный	7.5	5.5		Животный	12.5	20.2
2	Растительный	8.2	5.4	5	Растительный	14.2	24.8
	Животный	7.7	6.8		Животный	16.5	29.8
3	Растительный	9.0	11.2	6	Растительный	16.5	35.0
	Животный	9.8	14.0		Животный	18.8	39.2

Из табл. 7 и рис. 8 можно сделать заключение, что первичный гидролиз белка в начальной стадии сопровождается образованием соединений (пептидов), которые могут давать с медью «красные» комплексы. Этот факт можно объяснить, если принять во внимание, что в структуре макромолекулы белка имеются фрагменты, обладающие типом, приведенным на схеме 2 (структура 2). В этом случае при каталитическом воздействии пептина или соляной кислоты слабой концентрации (0,1%) происходит разрыв по месту амидной связи и одновременно идет освобождение 2,5 диоксопиперазина. В результате этого

процесса, как показали наши исследования, не происходит нарастания аминокислотного азота. При разрыве амидной связи в длинной пептидной цепи освобождается каждый четвертый атом азота.

Увеличение количества меди, необходимой для связывания в «красный» комплекс, при первичной деструкции идет до определенного момента, после чего оно прекращается. В случае биокаталитического гидролиза (печени, $pH = 1,7$) увеличение

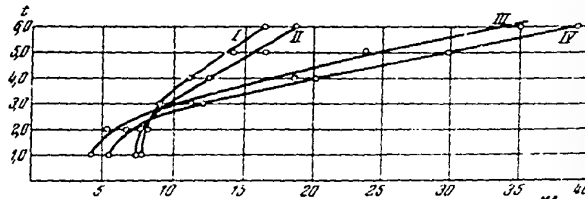


Рис. 8. Увеличение количества красных «буферных» комплексов белка в ходе деструкции.

I — биокатализ — растительный белок; II — кислотный гидролиз — растительный белок; III — кислотный гидролиз — растительный белок; IV — кислотный гидролиз — растительный белок.

количества меди, необходимой для связывания в «красный» комплекс, практически прекращается после 8 час., в условиях открытого гидролиза (0,1% HCl) этот процесс идет дальше — до 45—50 час. Здесь необходимо указать, что в последнем случае наблюдается и нарастание аминокислотного азота, а это указывает или на разрыв по месту амидной связи между пептидами и пиперазинами согласно «структуре 1», или на разрыв самой пептидной цепи. Не исключена возможность размазывания пептидов «структуры 1».

Как видно из табл. 8 и рис. 9, в течение 4 час. при биокатализе не происходит увеличения аминокислотного азота.

Этот индукционный период, когда не происходит нарастания аминокислотного азота, может указывать на отсутствие вообще какой-либо деструкции. Но наши исследования показали, что за этот период деструкции белок все же происходит. Подтверж-

Таблица 8

Изменение аминокислотного азота в начальной стадии первичной денатурации
(% к белку)

Время гидролиза, часы	Способ гидролиза		Время гидролиза, часы	Способ гидролиза	
	каталитический (пепсин)	кислотный (при атм. давлении)		каталитический (пепсин)	кислотный (при атм. давлении)
0,5	0,45	0,17	4,0	0,46	0,72
1,0	0,45	0,36	5,0	0,52	0,94
2,0	0,44	0,47	6,0	0,63	1,12
3,0	0,45	0,55	7,0	0,76	1,38

днем этого процесса является, с одной стороны, факт появления пептидов, дающих с медью «красный» комплекс, как это было показано выше, и с другой, — факт образования продуктов денатурации, имеющих меньший молекулярный вес.

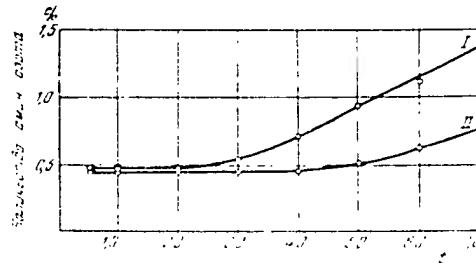


Рис. 9. Изменение в содержании аминокислотного азота в белке в начальной период первичной денатурации белка.
I — открытый гидролиз кислой кислотой 0,1N; II — биокатализ кислой кислотой 0,1N.

Выводы

1. С помощью разработанного метода дифференцированной спектрофотометрии установлена закономерность образования медных «биуретовых» комплексов пептидов и их устойчивость в зависимости от длины цепи.

2. Получены кривые спектров поглощения растворов медных «биуретовых» комплексов двух гексапептидов, одного амидина и ряда белков растительного и животного происхождения. Установлено, что белки протокизоты извлекаются более однородными фракциями, чем белковые препараты, полученные другими способами.

3. Высказано предположение о возможном строении медного «биуретового» комплекса микроструктурного фрагмента белка.

4. Исследование медных «биуретовых» комплексов белка и процесса первичной его деструкции является подтверждением циклическо-пептидного строения белковой макромолекулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Энгельс, Анти-Дюринг, Госполитиздат, 1951, стр. 77.
2. А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии, стр. 425, Изд-во АН СССР, 1951.
3. Н. Д. Зелинский, Естественный и искусственный катализ белковых тел, Моск. об-щество естествоисп., 1914; Н. Д. Зелинский, В. Садилов, Bioch. Z., 136, 241, 1923; 147, 30, 1924; Н. Зелинский, Н. Гаврилов, Вестник Моск. гос. ун-та, 7, 57, 1947.
4. А. И. Давидовский, ЖРФХО, 12, 106, 1880, 13, 21, 1881; Физкол. сб., 1, 289, 1888.
5. E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine, Berlin, 1906.
6. В. С. Балабуха, Н. И. Гаврилов, Вестник Моск. гос. ун-та, 1, 105, 1948; Н. Гаврилов, А. Коперина, ЖОХ, 17, 365, 1947; В. Т. Порошин, Изв. АН СССР, ОХН, 5, 977, 6, 1105, 1952; М. И. Палехан, ЖОХ, 21, 312, 316, 574, 579, 1954; ЖНХ, 13, 620, 1950.
7. Л. А. Чукаев, Ber., 37, 1479, 1904, 38, 1899, 105, 39, 3190, 1906; 40, 1973, 1907; Н. И. Гаврилов, М. И. Палехан, Н. А. Поддубная, Изв. АН СССР, ОХН, 127, 1951; M. Rüsting, J. Biol. Chem., 80, 709, 1928; 89, 1, 1930; 99, 755, 1933; J. Am. chem. Soc., 56, 1478, 1934; J. Nuytten, Z. Kovacs, Acta ch. Sci. Hungarica, 2, 147, 152, 1951.
8. В. Т. Порошин, Сб. Исследования в области макромолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1950.
9. Н. И. Гаврилов, М. И. Палехан, ЖОХ, 18, 1813, 1948; H. J. Esser, Bioch. Z., 285, 36; 287, 71, 1936; Н. И. Гаврилов, А. А. Нарандинский, А. Н. Гоноров, Биохимия, 4, 35, 1959.
10. С. С. Герон, Биохимия белковых веществ, Изд. Советской науки, 1951.

SUR LA STRUCTURE CYCLOPEPTIDIQUE DES PROTÉINES

Le problème des protéines est le plus complexe et le plus important qui soit dans les sciences de la nature modernes. On connaît bien à ce propos la formule d'Engels [1]: «La vie est le mode d'existence des corps albuminoïdes; et ce mode d'existence consiste essentiellement en ce que ces corps renouvellent eux-mêmes constamment leurs éléments chimiques».

L'un des problèmes cardinaux de la science consiste à connaître l'édifice chimique des protéines. Résoudre ce problème revient à déceler la structure chimique de ces corps, leurs propriétés physiques, leurs transformations et variations qui bien souvent, outre les particularités chimiques et physiques, dépendent encore du milieu ambiant.

Parmi les macromolécules naturelles et synthétiques les protéines occupent une place à part. Il suffit à ce propos d'indiquer les principales différences qui opposent les polymères protéiques naturels aux macromolécules synthétiques (les polyamides en particulier). Ces différences tiennent aux alternances dans les protéines d'un grand nombre de monomères variés (acides aminés), d'une part, et d'autre part, au fait que la polarité des groupes, porteurs de charges, imprime un caractère particulier aux forces intramoléculaires. Ce sont ces deux particularités, au moins, qui déterminent la structure des macromolécules protéiques et qui président à la formation de composés protéiques hautement organisés, capables de maintenir un métabolisme constant avec le milieu ambiant.

L'étude de la structure chimique des protéines se déroule ces temps derniers dans deux directions principales. L'une est celle de la théorie dite polypeptidique qui ne reconnaît dans une molécule de protéine que l'existence de liaisons peptidiques. L'autre, théorie cyclopeptidique, considère les substitutions peptidiques 1,4 (acylamino) et 2,5 (amidinées) dans les pipérazines (Zelinski-Gavrilov).

Ces derniers modes de représentation conduisent à deux schémas de microstructure possible de la protéine. D'après la « structure 1 » les noyaux de pipérazine formeraient la chaîne principale, tandis que les chaînes polypeptidiques (essentiellement tripeptidiques) occuperaient des positions latérales et se termineraient par des groupes carboxyles. Selon la « structure 2 » les chaînes peptidiques, capables d'atteindre une grande longueur, seraient soudées par des noyaux, disposés au niveau de chaque quatrième atome d'azote. Ces fragments de microstructures sont schématiquement représentés ci-dessous.

Schéma 1
(Structure 1)

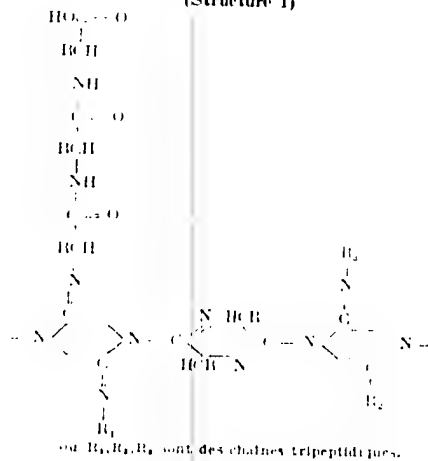
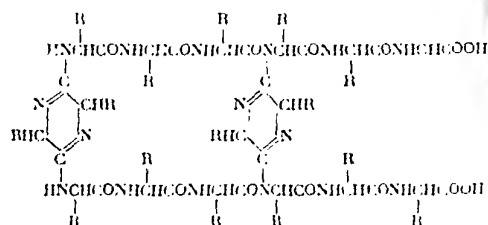


Schéma 2
(Structure 2)

La deuxième direction est plus féconde et plus variée que la première. Elle offre de vastes perspectives pour l'étude des protéines. Les travaux de N. Zéliniski [3] et de son école se déroulent justement dans la deuxième voie.

Les créateurs des théories modernes sur la structure chimique des protéines ont un prédécesseur en la personne du célèbre savant russe A. Y. Danilevski [4]. Celui-ci a été le premier à considérer la structure des protéines au point de vue de la chimie organique. Il a indiqué l'importance du poids moléculaire des protéines et souligné leurs propriétés amphotères. Pour établir la structure des protéines, Danilevski a utilisé la réaction du biuret, ce qui lui a permis, bien avant Hofmeister et E. Fischer (1888) de serrer de près le problème des liaisons peptidiques dans les molécules protéiques. Il faut noter, par ailleurs, que Danilevski était loin de reconnaître la structure peptidique comme seul enchainement possible dans les protéines. Une importance considérable revient aussi à ses travaux sur les micromolécules des protéines et leur mode d'enchainement en macromolécules. C'est à la suite des études de Danilevski, que Hofmeister, et plus tard E. Fischer [5] donnèrent libre cours à leurs travaux où ils exposèrent des principes bien définis sur les enchainements polypeptidiques des protéines. La théorie polypeptidique de Hofmeister-Fischer-Abderhalden prit une grande extension et jouit de l'appui de la majorité absolue des chimistes. Cette théorie repose sur les quatre arguments suivants: synthèse des peptides, isolation

de peptides à partir des produits de l'hydrolyse fermentative acide ou alcaline, fermentescibilité des l-formes synthétiques des peptides en présence d'enzymes déterminées et, enfin, formation avec le cuivre, de complexes «biurétiques» de peptides et de protéines.

Toutefois, malgré une certaine cohérence et simplicité de la théorie polypeptidique (confirmée par les arguments cités) on a découvert des faits contradictoires dont la signification allait en augmentant d'année en année.

Il sera intéressant à ce propos de citer une phrase de A. M. Boulérov, le fondateur de la théorie de la constitution chimique:

«Les faits qui n'arrivent pas à être expliqués par les théories existantes sont les plus précieux pour la science; c'est de leur étude qu'il faut attendre ses progrès dans le plus proche avenir» [2].

Quels sont donc ces faits que ne pouvait expliquer la théorie des polypeptides? Ce sont: l'isolation de formes cycliques lors de la désintégration des protéines, la découverte de pipérazines dans les produits de la réduction des protéines, le dosage de diécotépérazines dans les protéines, la découverte dans les produits d'oxydation d'oxamide qui ne s'obtient que par oxydation des diécotépérazines, l'existence de tests colorés des protéines qui indiquent la présence d'enchaînements cycliques dans leurs molécules (réaction avec l'acide picrique, l'acide dinitrobenzoïque), etc.

Dans ce domaine une grande importance revient aux recherches des savants soviétiques [6] qui ont dosé les enchaînements cycliques dans les protéines et ont étudié les complexes «biurétiques» formés par le cuivre avec les acides aminés, les peptides, les amidines, les protéines et les produits de leur dégradation.

C'est ainsi que N. I. Gavrilov et V. S. Balabonkha [6] ont créé une méthode immunophorétique originale qui leur a permis de doser les enchaînements diécotépéraziques dans certaines protéines. Ce fait servit à démontrer l'existence de formes cycliques de dérivés azotés dans la molécule des protéines.

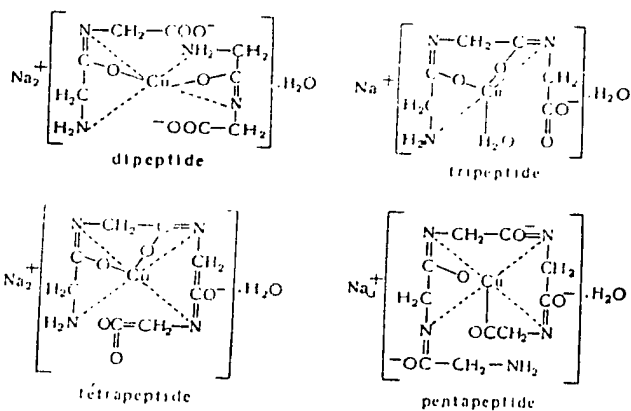
Plus tard, appliquant aux protéines la méthode d'électro-réduction, N. I. Gavrilov et A. Y. Koperina [6] démontrèrent le caractère inné de ces enchaînements cycliques et dosèrent dans

plusieurs protéines les dicétopipérazines sans dégradation hydrolytique préalable.

Dans notre communication, nous nous attacherons à l'étude des complexes organométalliques et, en particulier, aux complexes «biurétiques» formés avec le cuivre par certains peptides, par les protéines et les amidines, dérivées des dicétopipérazines.

Selon la longueur de leur chaîne, les peptides forment avec le cuivre trois types de complexes dits «biurétiques». Les dipeptides donnent des complexes «bleus», les tripeptides — des complexes «violet» et les tétrapeptides ainsi que les peptides d'ordres supérieurs constituent des complexes «rouges». Les courbes d'absorption spectrophotométriques de ces complexes de cuivre présentent des maxima caractéristiques aux longueurs d'ondes suivantes: 610 à 630 mμ, 580 mμ et 505 à 515 mμ. Plusieurs chercheurs [7] ont établi qu'en formant des complexes les peptides étaient capables d'entrer en liaisons stœchiométriques avec le cuivre. Les formules développées des complexes «biurétiques» formés par des peptides de différentes longueurs sont indiquées ci-dessous.

**Formules développées des complexes
«biurétiques» de peptides avec le cuivre**



16* 241

Les courbes d'absorption que nous avons obtenues avec deux hexapeptides (alanyl-tétraglycylglycine et dialanyl-triglycylglycine) sont représentées sur la fig. 1. A titre de comparaison nous avons tracé sur cette figure la courbe d'absorption du térapeptide glycine.

Outre les peptides nous avons étudié au spectrophotomètre l'ester méthylique de la dihydropyrazine bis-diglycylglycineamide et nous avons donné la structure du complexe «biurétique» que cette amidine forme avec le cuivre.

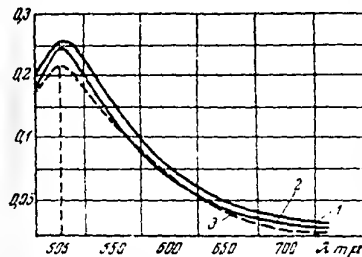


Fig. 1. Courbes spectrophotométriques des complexes «biurétiques» des peptides. 1 - alanyl-tétraglycylglycine; 2 - dialanyl-triglycylglycine; 3 - triglycylglycine.

L'étude de l'amidine présentait de l'intérêt, car ce corps est constitué de huit restes d'acides aminés correspondant ainsi à un octapeptide. On pouvait s'attendre soit

1° à un spectre d'absorption analogue à celui d'un hexapeptide, soit

2° à un spectre d'absorption d'intensité double de celui d'un dipeptide (au cas où le groupe d'amidine n'aurait pas participé à la formation du complexe), soit enfin

3° à un double spectre d'absorption d'un tripeptide (au cas où le groupe amidine aurait participé à la formation du complexe).

La courbe d'absorption de la solution du complexe «biurétique» formé par l'amidine étudiée est représentée sur la fig. 2.

A titre de comparaison nous rapportons sur cette même figure les courbes des spectres d'absorption d'une protéine (acide caséi-

nique) et de tripeptides. On peut ainsi voir que l'amidine présente un maximum d'absorption à 580 m μ et que son complexe biurétique correspond donc à celui d'un tripeptide. Par conséquent et bien que par le nombre de ses restes d'acides aminés

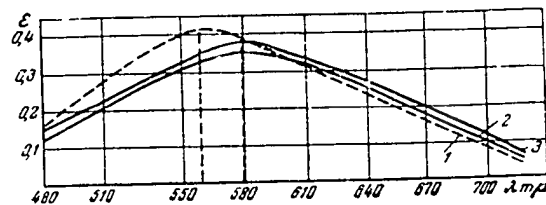
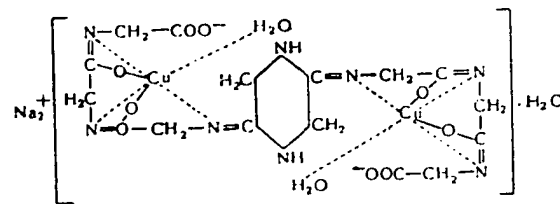


Fig. 2. Courbes spectrophotométriques d'amidine, de tripeptide et de protéine (acide caséinique).

1 - acide caséinique; 2 - tripeptide de glycine; 3 - amidine.

l'amidine soit équivalente à un octapeptide, un enchaînement cyclique inséré sous la forme de dihydropyrazine partage sa chaîne hexapeptidique en deux parties (tripeptides) égales empêchant la formation du complexe biurétique à caractère hexapeptidique. On peut aussi en déduire que le groupement amidine participe à la formation du complexe. Il rend donc possible la formation d'un complexe complet de cuivre aux dépens des tripeptides liés au noyau. Partant de là, la structure du complexe «biurétique» de l'amidine étudiée se présente sous l'aspect suivant:



La formation du complexe «biurétique» des peptides de cuivre est fortement influencée par la concentration en ions d'hydrogène, car ce facteur fait varier également l'intensité d'absorption.

Les complexes «biurétiques» de cuivre les plus stables se forment dans les pH de 11,5 à 12,5. Nous avons déterminé comment variait la stabilité des peptides lorsqu'on passait d'une zone fortement alcaline dans un domaine d'alcalinité moindre. A titre d'indice nous avons pris la valeur de l'intensité d'absorption de la lumière (ϵ) pour $\lambda = 505$ m μ (cas du tétrapeptide glycinique) et $\lambda = 570$ m μ (cas du tripeptide de glycine). Par dosage électrométrique (électrode à hydrogène) nous avons déterminé les valeurs de pH et nous avons mesuré au spectrophotomètre ϵ . Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 1 et sur la fig. 3.

Tableau 1

Valeur de l'intensité d'absorption de la lumière par les complexes «biurétiques» des peptides, en fonction de la concentration des ions d'hydrogène

Tripeptide		Tétrapeptide	
ϵ	pH	ϵ	pH
0,6442	12,55	0,6210	12,68
0,5314	12,20	0,6045	11,42
0,4542	11,82	0,5845	10,82
0,3802	11,42	0,5555	10,05
0,3240	10,92	0,5010	9,35
0,2495	10,40	0,4440	8,80
0,1850	9,55	0,3205	8,40
0,1050	8,20	0,2015	7,95
0,0455	7,30	0,0640	7,43

A titre de comparaison nous indiquons sur la fig. 3 les résultats de recherches sur les peptones de la caséine (acide caséiniques).

Nos recherches détaillées sur les complexes «biurétiques» de cuivre des peptides nous ont conduits aux conclusions suivantes [8]:

1. Lorsqu'à un mélange de peptides (contenant des di- et tétrapeptides) on ajoute du cuivre, on constate que tout d'abord il s'y forme des complexes «rouges» de tétrapeptides. Une fois les tétrapeptides complètement épuisés, vient le tour des tripeptides qui forment un complexe «violet». En dernier lieu il se forme un complexe «bleu» de dipeptides. Lorsque le mélange

contient de l'ammoniaque, cette dernière entre en combinaison avec le cuivre après épuisement complet de tous les peptides.

2. Au cours de la formation de complexes «biurétiques» on peut enlever le cuivre aux peptides par addition au complexe d'un peptide de longueur supérieure. C'est ainsi qu'à partir d'un complexe dipeptidique «bleu» on peut former par addition d'un tripeptide un complexe tripeptidique «violet». De là, par addition d'un térapeptide, on forme un complexe «rouge».

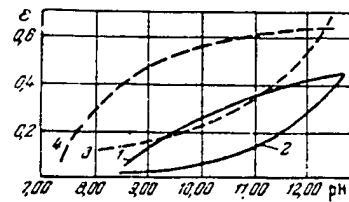


Fig. 3. Relation entre l'absorption de la lumière par les complexes «biurétiques» de cuivre et la concentration des ions d'hydrogène.

1 - complexes «biurétiques rouges» de l'hydrolysat de peptone; 2 - complexes «biurétiques violets» de l'hydrolysat de peptone; 3 - complexe «biurétique» de tripeptide (de glycine); 4 - complexe «biurétique» de térapeptide (de glycine).

On peut utiliser ces propriétés pour doser séparément les peptides qui forment un mélange et qui diffèrent par la longueur de leurs chaînes. Nous avons décrit cette méthode de spectrophotométrie différenciée dans l'une de nos publications antérieures [8]. Grâce à cette méthode nous avons pu établir la formation de peptides de grande longueur au début de l'hydrolyse des protéines.

Dans l'étude de la structure des protéines, un rôle considérable revient aux recherches sur les complexes «biurétiques» organo-métalliques. Ce problème avait déjà occupé plusieurs savants [9]. Cependant le principal défaut des recherches sur les complexes «biurétiques» organo-métalliques des protéines tient au fait que l'on avait utilisé à cet effet des échantillons de protéines sans leur donner de caractéristiques chimiques ou physico chimiques.

Dans nos recherches nous nous étions posé pour tâche l'étude spectrophotométrique des complexes «biurétiques» de certaines protéines. Comme objets de notre recherche nous avons pris: la caséine d'après Hammersten, la glycine (des fèves de soja), la légumine (protéine de graines de pois) et la gélatine. En outre, nous avons spécialement préparé des échantillons protéiques sous la forme de protacides, isolés à partir des protéines animales et végétales par la méthode de Pérov [10]. Parmi ceux-ci se trouvaient les protacides de caséine et de fibrine, ainsi que des préparations isolées à partir des graines de pois et d'avoine. Les caractéristiques des échantillons de protéines obtenues sous forme de protacides, sont données dans le tableau 2.

Tableau 2
Caractéristiques chimiques et physico-chimiques des échantillons protéiques

Caractéristiques	Désignation des échantillons protéiques			
	caséine	fibrine	avoine	pois
Indice d'acidité *	8,35	9,3	8,09	9,10
Indice de réfraction	1,3350	1,3348	1,3350	1,3336
Viscosité sp. (η_{sp})	1,30	1,53	1,40	1,71
Tension superficielle	0,80	0,90	0,78	0,85
Conductibilité électrique $K \cdot 10^{-5}$	48,25	47,07	55,00	58,48
Pouvoir rotatoire spécifique (α)	-95°	82°	-82°	-91,5°
Azote aminé	En % de			
Azote total	Péchantillon de			
	protéine			
	0,32	0,37	0,42	0,35
	15,60	15,20	15,71	15,60
Azote des amides	1,62	1,75	1,80	1,90
Azote des bases	3,19	3,15	3,60	3,50
Azote des monoaminoacides	10,25	10,79	10,22	9,85

Nota: Pour les mesures physico-chimiques on a utilisé des solutions à 1% de protéine dans la soude. La quantité de soude nécessaire à la transformation totale de la protéine en protéinate a été prise en proportions équivalentes à la préparation (déterminée d'après l'indice d'acidité). Pour la détermination du pouvoir rotatoire spécifique on a utilisé des solutions à 1% de protéine dans les solutions 0,1 N basiques. Les mesures ont été effectuées à 18°.

* Ml de NaOH 0,1 N dépensés pour neutraliser 1 g de protéine en présence de la phénolphthaleïne.

Pour la préparation des solutions de complexes «biurétiques» de cuivre on a utilisé la méthode suivante: on additionnait un échantillon de protéine d'environ 200 mg, de 100 ml de solution de soude à 3%. Après dissolution des protéines on ajoutait à la solution alcaline (en l'agitant vigoureusement) 0,25 mol/g d'acétate de cuivre jusqu'à l'apparition d'un précipité persistant d'hydroxyde de cuivre. Une heure après on séparait le précipité formé à la centrifugeuse et on étudiait la solution colorée du complexe «biurétique» au spectrophotomètre. Les résultats des observations spectrophotométriques sur les complexes «biurétiques» de caséine, de glycine, de légumine et de gélatine sont récapitulés dans le tableau 3.

Tableau 3
Valeurs de ϵ^* pour les solutions du complexe «biurétique» des protéines

Longueur d'onde, mμ	Caséine de Hammersten	Glycine	Légumine	Gélatine
480	0,1120	0,2275	0,2130	0,2512
505	0,2315	0,2750	0,2520	0,3620
530	0,3250	0,3470	0,2980	0,4553
550	0,3760	0,3830	0,3310	0,5020
560	0,3880	0,3935	0,3487	0,5120
570	0,3712	0,3765	0,3312	0,5329
580	0,3507	0,3620	0,2768	0,5005
610	0,3015	0,3255	0,2315	0,4112
630	0,2610	0,2753	0,2248	0,3528
690	0,1468	0,1674	0,0870	0,0201
730	0,0685	0,0735	0,0129	0,0120

* ϵ — coefficient d'absorption de la lumière.

Les spectres d'absorption dans le domaine visible par les solutions des complexes «biurétiques» de ces protéines sont représentés sur la fig. 4.

Comme on le voit d'après les chiffres du tableau 3 et les courbes des spectres d'absorption (fig. 4), toutes les protéines,

à l'exception de la gélatine, présentent un maximum d'absorption à 500 m μ . La gélatine présente un maximum à 570 m μ — qui est donc déplacé vers les grandes longueurs d'ondes. Ces protéines sont caractérisées par des intensités différentes d'absorption, fait témoignant de différences dans la structure du complexe «biurétique» des composantes de la macromolécule protéique. Le caractère des courbes se rapportant à chacune de ces protéines diffère lui aussi. La pente des courbes dans l'intervalle de 480 à 550 m μ caractérise les différences entre la teneur des éléments de

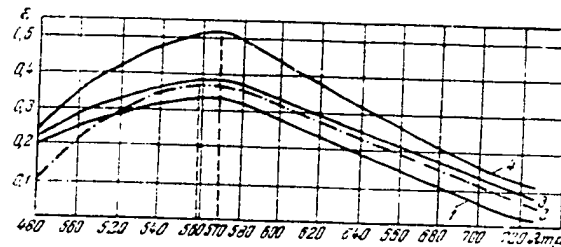


Fig. 4. Courbes spectrophotométriques d'absorption de la lumière par les complexes biurétiques des protéines.
1 — légumine; 2 — caséine d'après Hammersten; 3 — glycine; 4 — gélatine

la macromolécule formant avec le cuivre les complexes dits «biurétiques rouges». Pour confirmer ce que nous venons d'avancer, nous avons établi, à l'aide de notre méthode de spectrophotométrie différenciée [8], le rapport entre les quantités de cuivre, nécessaires pour la formation des complexes «rouges» et «violets». Les résultats de cette recherche sont indiqués dans le tableau 4.

Par analyse du tableau 4 on peut conclure que les échantillons de caséine de Hammersten, de gélatine, ainsi que des protéines végétales isolées par la méthode classique de précipitation par les sels, diffèrent entre elles aussi bien par la quantité de cuivre nécessaire à la formation du complexe «biurétique» avec la totalité de l'échantillon de protéine, que par celles dépensées pour la cimentation du complexe «violet» (des tripeptides). On observe la dépense maxima de cuivre pour la formation du complexe

«rouge» dans le cas de la caséine (7,39%); la gélatine vient en second lieu avec 6,0 %. Les protéines d'origine végétale sont caractérisées par des chiffres encore inférieurs: 5,3% — pour la lé-

Tableau 4

Quantités de cuivre liées en complexes «biurétiques» des protéines

Désignation de la protéine	Protéine, g	Cuivre nécessaire à la formation:				
		du complexe avec la totalité de l'échantillon de protéine, mg	du complexe «rouge»		du complexe tripeptidique «violet»	
			mg	%	mg	%
Gélatine	1,25	130,0	8,4	6,0	131,6	94,0
Légumine	1,32	187,1	9,91	5,3	177,19	94,7
Glycine	1,35	236,5	10,1	4,25	226,4	95,7
Caséine de Hammersten	1,17	134,5	9,81	7,3	124,69	92,7

Nota: la quantité de cuivre nécessaire pour la formation du composé biurétique avec la totalité de l'échantillon de la protéine était déterminée par titrimétrie (6).

gumine, 4,24% — pour la glycine. La plus grande partie des protéines est constituée par des composés qui forment avec le cuivre des complexes à caractère tripeptidique. Les chiffres suivants caractérisent la teneur des protéines en complexes biurétiques tripeptides: caséine — 92,7%, légumine — 94,7%, glycine, — 95,76% et gélatine — 94,0%.

Après l'étude spectrophotométrique de ces protéines nous avons procédé à une recherche analogue sur des préparations protéiques isolées de la même manière que les «protacides». Les solutions des complexes «biurétiques» étaient préparées de la même façon que pour les protéines considérées plus haut. Les résultats de l'étude spectrophotométrique des solutions «biurétiques» des protéines, isolées à l'état de protacides (10), sont récapitulés dans le tableau 5.

Les courbes des spectres d'absorption des complexes biurétiques des protacides sont représentées sur la figure 5.

L'analyse des données expérimentales du tableau 5 et des courbes de la figure 5 permet de conclure que les solutions des complexes

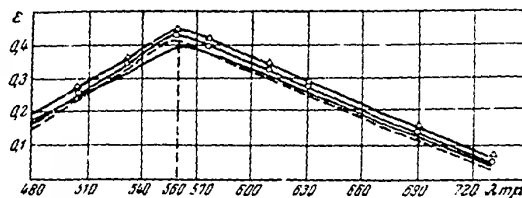


Fig. 5. Courbes spectrophotométriques d'absorption de la lumière par les complexes «biurétiques» protéine sous forme de protacides.
1 - sérum caséinique; 2 - acide fibrinique; 3 - protéine de pois; 4 - protéine d'avoine.

Tableau 5
Valeurs de ϵ pour les solutions du complexe «biurétiques» des protéines, isolées sous forme de protacides (10)

Longueur d'onde, mμ	Caséine	Fibrine	Protéine des grains de pois	Protéine des grains d'avoine
480	0,1735	0,1552	0,1950	0,1763
500	0,2538	0,2458	0,2672	0,2457
530	0,3418	0,3310	0,3575	0,3479
550	0,4025	0,3920	0,4482	0,3743
560	0,4249	0,4115	0,4388	0,4076
570	0,4035	0,3840	0,4250	0,3790
580	0,3858	0,3720	0,4062	0,3693
610	0,3140	0,3012	0,3328	0,3005
630	0,2745	0,2507	0,2817	0,2537
680	0,1250	0,1138	0,1513	0,1230
730	0,0462	0,0410	0,0527	0,0537

«biurétiques» des protéines du type des protacides présentent un maximum d'absorption à 560 mμ.

L'intensité d'absorption de la lumière par les échantillons protéiques reste pratiquement la même. La différence maxima

dans les intensités d'absorption a été observée à 580 m μ entre la protéine des pois et la protéine des graines d'avoine. Sa valeur atteignait 0,0359. Pour les protéines isolées par d'autres méthodes, outre les différences entre les positions des maxima d'absorption (pour la gélatine à 570 m μ ; pour la caséine d'après Hammers, en à 560 m μ) on observe encore des divergences sensibles dans les intensités d'absorption. Ainsi, par exemple, à 570 m μ on observe entre les solutions des complexes «biurétiques», respectivement, de gélatine et de légumine, une différence d'absorption d'environ 0,2007, — dix fois plus forte environ que pour les protéines du genre protacides. Les courbes relatives aux protacides et aux protéines isolées par les méthodes dites classiques présentent des caractères différents.

Par spectrophotométrie différenciée des solutions de complexes «biurétiques» de protéines genre protacides nous avons déterminé les quantités de cuivre nécessaires pour cimenter l'ensemble de l'échantillon protéique en complexe du «biuret» et, à part, pour former les complexes «rouges» et «violet» dans la macromolécule protéique. Les résultats sont indiqués au tableau 6.

Tableau 6

Quantités de cuivre liées au complexe «biurétique» avec les protéines préalablement isolées sous forme de protacides:

Désignation de la protéine	Protéine, g	Cuivre nécessaire pour former:				
		un complexe avec l'ensem- ble de l'échan- tillon protéi- que, mg	un complexe «rouge»		un complexe «violet», tri- peptidique	
			mg	%	mg	%
Acide caséinique	1,15	130,8	9,2	7,03	121,6	92,97
Protéine des graines d'avoine	1,20	157,5	9,55	6,06	127,95	93,95
Protéine des graines de pois	1,10	131,0	8,9	6,79	122,10	93,21

Le tableau 6 montre que la teneur dans les protéines genre protacides de chaînes peptidiques possédant plus de trois restes

d'acides aminés varie de 6,79 à 7,03 %. Dans les protéines isolées par d'autres méthodes (cf. tableau 4) ces valeurs oscillent entre 4,25 (pour la glycine) et 7,3 (pour la caséine de Hammersten).

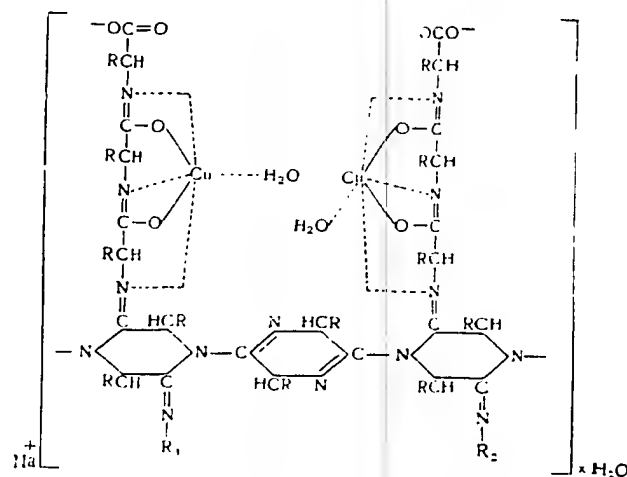


Fig. 6. structure de complexe «biurétique» de protéine (d'après la structure 1).

Les chaînes peptidiques (trimères) des protacides constituent, exactement comme dans les protéines classiques, la partie essentielle de l'ensemble de la macromolécule protéique. Dans les protéines-protacides la quantité de cuivre nécessaire à la formation du complexe «violet» atteint de 92,95 à 93,21 % de la quantité totale de cuivre dépensée pour lier en complexe «biurétique» l'ensemble de la protéine. Dans les protéines obtenues par d'autres moyens (caséine* de Hammersten, légumine, glycine, gélatine) les proportions respectives de cuivre varient dans les limites plus larges, de 92,70 % à 95,75 %. Tous ces chiffres montrent que les protéines-protacides sont des fractions plus homogènes que les protéines obtenues par d'autres moyens.

Les études spectrophotométriques des solutions de complexes organo-métalliques, «biurétiques» des protéines végétales ou animales montrent que leurs maxima d'absorption se situent à environ 560 mμ. Si la macromolécule protéique avait la forme de longues chaînes polypeptidiques, comme le suggèrent Fischer et Abderhalden, le maximum d'absorption aurait dû se placer entre 505 et 520 mμ.

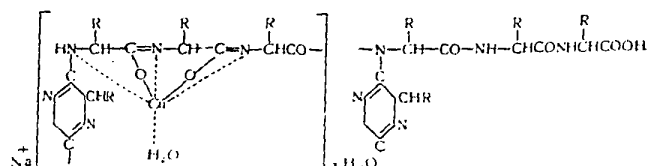


Fig. 7. Structure du complexe «biurétique» de protéine (d'après la structure 2).

Conformément aux enchainements schématiques de la micro-structure protéique 1 et 2, indiqués plus haut, nous sommes en droit de supposer que les complexes «biurétiques» de cuivre et des fragments microstructuraux des protéines ont la structure représentée sur les figures 6 et 7.

Tableau 7

Quantités de cuivre nécessaires à la formation du complexe organométallique «rouge» avec maximum d'absorption à 565 mμ (en mg sur 1 g de protéine)

Temps d'hydrolyse, heures	Type de protéine	Dégradation:		Temps d'hydrolyse, heures	Type de protéine	Dégradation:	
		catalytique (par action de la pepsine)	acide (hydrolyse sous pression atmosphérique)			catalytique (par action de la pepsine)	acide (hydrolyse sous pression atmosphérique)
1	Végétale	7,8	5,3	4	Végétale	11,0	18,6
	Animale	7,5	5,0		Animale	12,0	20,2
2	Végétale	8,2	5,5	5	Végétale	14,2	23,8
	Animale	7,7	6,8		Animale	16,5	29,8
3	Végétale	9,0	11,2	6	Végétale	16,0	33,0
	Animale	9,8	11,0		Animale	18,8	39,2

Grâce à notre méthode de spectrophotométrie différentielle, nous avons pu estimer quantitativement la marche de la dégradation primaire de la protéine. Comme caractéristique particulièrement commode on peut utiliser dans ces mesures la quantité de cuivre, nécessaire à la formation du complexe «rouge» avec maximum d'absorption à 505 mμ. Comme objets d'étude nous avons pris des échantillons de protéine obtenus d'après Pérov (10) à partir de la caséine et des graines d'avoine.

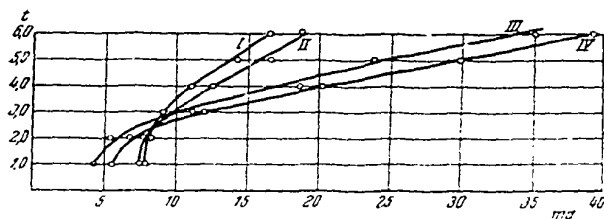


Fig. 8. Accroissement de la teneur en complexes «biurétiques rouges» de protéine au cours de la dégradation.

I — action catalytique — protéine végétale; II — action catalytique — protéine animale; III — hydrolyse acide — protéine végétale; IV — hydrolyse acide — protéine animale.

Les résultats caractérisant la cinétique du processus au cours du stade initial de l'hydrolyse sont présentés dans le tableau 7 et sur la fig. 8.

Le tableau 7 et la fig. 8 nous permettent de conclure que l'hydrolyse primaire de la protéine est accompagnée à l'état initial de la formation de composés (peptides) capables de constituer des complexes «rouges» avec le cuivre. On peut expliquer ce fait si l'on admet que l'édifice macromoléculaire d'une protéine comprend des fragments de type indiqué dans la structure 2 du schéma 2. Dans ce cas, l'action catalytique de la pepsine ou de l'acide chlorhydrique très dilué (à 0,1 %) entraîne la rupture au niveau de la liaison amidine, avec libération simultanée de 2,5 -- dioxy-pipérazine. Nos recherches montrent que ce phénomène n'entraîne pas d'accroissement d'azote aminé. La rupture d'une liaison amidine dans une longue chaîne de peptide libère un atome d'azote sur quatre.

L'accroissement de la quantité de cuivre nécessaire (lors de la dégradation primaire) pour former un complexe «rouge» ne continue que jusqu'à un certain point pour s'arrêter ensuite. Dans le cas d'hydrolyse biocatalytique (pepsique, pH = 1,7) l'accroissement de la quantité de cuivre nécessaire pour former un complexe «rouge» cesse pratiquement au bout de 8 heures. Dans le cas d'hydrolyse (par acide chlorhydrique à 0,1%), sous pression atmosphérique, ce processus dure de 45 à 50 heures.

Il faut noter que dans ce dernier cas on observe aussi l'accroissement de l'azote aminé — preuve soit d'une rupture au niveau d'une liaison amidine entre les peptides et les pipérazines (d'après la structure n° 1), soit d'une scission dans la chaîne peptidique proprement dite.

Il se peut également qu'il y ait ouverture des noyaux de la structure n° 1.

Comme le montrent le tableau 8 et la fig. 9, une dégradation biocatalytique de 4 heures et une hydrolyse acide sous pression atmosphérique ne donnent pas d'accroissement d'azote aminé.

Tableau 8

Variation de l'azote aminé au stade initial de la dégradation primaire (en %, de la protéine)

Durée d'hydrolyse, heures	Hydrolyse		Durée d'hydrolyse, heures	Hydrolyse	
	Catalytique pepsique	Acide, sous pression atmosphérique		Catalytique pepsique	Acide, sous pression atmosphérique
0,5	0,45	0,47	1,0	0,50	0,72
1,0	0,45	0,46	5,0	0,52	0,91
2,0	0,44	0,47	6,0	0,63	1,12
3,0	0,45	0,45	7,0	0,76	1,38

Une telle période d'induction sans accroissement d'azote aminé pourrait faire croire à l'absence de toute espèce de dégradation. Cependant nos recherches montrent que cette période est marquée par une dégradation des protéines. La preuve en est fournie

d'une part par l'apparition de peptides formant, comme nous l'avons montré plus haut, un complexe « rouge » avec le cuivre

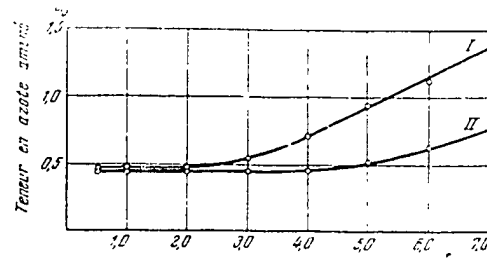


Fig. 9. Variation de la teneur en azote aminé au début de la dégradation primaire de protéines.

I — hydrolyse sous pression atmosphérique de l'acide caséinique (0.1%); II — hydrolyse biocatalytique de l'acide caséinique

et, d'autre part, grâce à l'apparition de produits de dégradation à poids moléculaire plus faible.

CONCLUSIONS

1. Notre méthode de spectrophotométrie différenciée nous a permis d'établir les lois de formation des complexes «biurétiques» de peptides avec le cuivre et d'étudier leur stabilité en fonction de la longueur des chaînes.

2. Nous avons obtenu les courbes des spectres d'absorption pour les solutions des complexes «biurétiques» respectivement de deux hexapeptides, d'une amidine et de plusieurs protéines végétales et animales. Nous avons établi que les protéines sous forme de protacide étaient des fractions plus homogènes que les préparations de protéines obtenues par d'autres procédés.

3. Nous suggérons une structure possible du complexe «biurétique» formé par le fragment microstructural de protéine.

4. L'étude des complexes «biurétiques» des protéines ainsi que des complexes des produits de la dégradation primaire de celles-ci confirme la structure cyclopeptidique des macromolécules protéiques.

BIBLIOGRAPHIE

1. F. Engels. M. G. Dühring renverse la science (Anti-Dühring). Œuvres complètes de Fr. Engels. Tome 1, p. 113, Paris, 1931.
2. A. Boutliérov. Travaux choisis en chimie organique, p. 425. Ed. de l'Académie des Sciences de l'URSS, 1951. En russe.
3. N. Zéliniski. Catalyse naturelle et artificielle des corps protéiques, 1914. En russe.
N. Zéliniski et V. Sadilov. Bioch. Z., 136, 214, 1923; 147, 30, 1924.
N. Zéliniski et N. Gavrilov. Vestnik Moskovskogo Ounivertsiteta 7, 57, 1947.
4. A. Danilevski. Journal Rousskogo Fiziko-Khimitseskogo Obchtchestva 12, 106, 1880; 13, 21, 1881. Fiziologitcheski Sbornik 1, 289, 1888.
5. E. Fischer. Untersuchungen über Aminosäuren. Polypeptide und Proteine. Berlin, 1906.
6. V. Balahoukha et N. Gavrilov. Vestnik Moskovskogo Ounivertsiteta, 1, 105, 1948.
N. Gavrilov et A. Koperina. Journal Obchtchei Khimii, 17, 365 (1947).
K. Porochine. Izvestia Akademii Nauk, SSSR, otd. khim. nauk, 5, 977; 6, 1105, 1952.
M. Plékhane. Journal Obchtchei Khimii, 21, 312, 316, 574, 579, 1951.
Journal Prikladnoi Khimii 13, 620, 1950. En russe.
7. L. Tchouganev. Ber., 37, 1479, 1904; 38, 1899, 1905; 39, 3190, 1906; 40, 1973, 1907.
N. Gavrilov, M. Plékhane et N. Poddoubnaïa. Izvestia Akademii Nauk SSSR, otd. khim. nauk 127, 1941.
M. Hisinger. J. Biol. Chem., 80, 769, 1928; 89, 1, 1930; 99, 755, 1933; J. Am. Chem. Soc., 56, 1178, 1934; J. Nyi László, Z. Kovács. Acta Ch. Sci. Hungariae, 2, 147, 452, 1952.
8. K. Porochine. Recueil «Recherches sur les composés macromoléculaires». Ed. de l'Académie des Sciences de l'URSS, 1950.
9. N. Gavrilov, M. Plékhane. Journal Obchtchei Khimii, 18, 1843 (1948).
H. Jespersen. Bioch. Z., 285, 36, 287, 71, 1936.
N. Gavrilov, A. Poddoubnaïa et A. Gavrilov. Biokhimiia, 4, 35, 1959.
10. S. Pérov. La biochimie des matières protéiques. Editions Sovetskaya Nauka. En russe.

В. В. КОРШАК

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

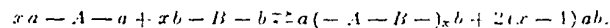
V. V. KORCHAK

LE MÉCANISME DE LA RÉACTION
DE POLYCONDENSATION

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Несмотря на большое различие химизма таких реакций, как полиэтерификация, полиамидирование, полисульфидирование, полиалкилирование, полиангидризация и другие, которые используются в процессе поликонденсации, можно отметить ряд общих черт, определяемых характером всего процесса, относящегося к разряду полиреакций. Рассмотрение этих общих закономерностей и будет составлять содержание данного доклада.

Общая особенность всех этих процессов — обратимый и равновесный характер тех элементарных реакций, которые лежат в основе всего процесса поликонденсации. Общей, объединяющей их черта — то, что они представляют собой обменное превращение двух функциональных групп, находящихся в одних или разных молекулах. Эти превращения протекают с выделением низкомолекулярного продукта и образованием новых связей, приводящих к возникновению макромолекул по обычной схеме



Сразу же необходимо отметить коренное отличие этого процесса от реакции полимеризации, являющейся, как правило, процессом необратимым и протекающим по цепному механизму.

Нужно подчеркнуть, что отличие полимеризации и поликонденсации заключается в закономерностях обоих процессов и в химической природе исходных веществ, а не в природе об-

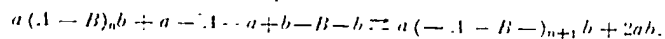
разнообразных высокомолекулярных соединений, так как в настоящее время мы знаем немало случаев образования одного и того же вещества как путем реакции полимеризации, так и путем реакции поликонденсации.

Каждая вновь образующаяся молекула в процессе своего формирования в реакции поликонденсации проходит через три следующих этапа: 1) начало образования цепи макромолекулы, 2) процесс роста цепи макромолекулы, 3) остановка роста цепи макромолекулы. Каждый из этих этапов протекает по-разному и подчиняется своим закономерностям, чем в случае реакций полимеризации, что находит свое выражение также и в ином названии и будет еще раз более близким рассмотрении их дальше.

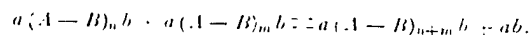
1. ПРОЦЕСС РОСТА ЦЕПИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

а. Общие закономерности

Рост цепи в реакции поликонденсации происходит в результате ступенчатой реакции, в которой каждый последующий реакционный акт приводит к образованию устойчивого, способного к самостоятельному существованию, соединения. В начале реакции основным ее направлением является взаимодействие молекул исходных веществ друг с другом и с молекулами образовавшегося полимера по схеме



Однако по мере нарастания молекул исходных веществ этой тип реакции становится все менее существенным, и на первый план все более выступает реакция образования ранее димеров, тримеров и других полимеров друг с другом по уравнению



Под конец реакции такое взаимодействие молекул полимера друг с другом становится основным способом роста макромолекулы.

К этому представлению мы пришли на основании исследования реакции поликонденсации тетраметилэтиленгликоля с се-

большинством кистотой [11]. На рис. 1 показано, что исходные мономеры сравнительно быстро вступают в реакцию друг с другом, образуя сначала низкомолекулярный продукт до тримера включительно и небольшое количество более высокомолекулярного полиэфира. Через три часа остается только около 2% исходных мономеров и немного больше 10% низкомолекулярных мономеров; параллельно с этим образуется около 80%

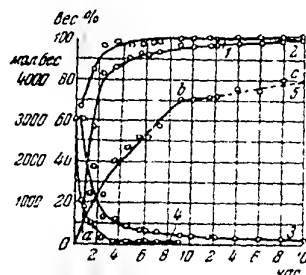


Рис. 1. Кинетика полиэфирфикации.

Изменение и относительной массы соединений: 1 - общее количество полиэфир; 2 - низкомолекулярного полиэфир; 3 - высокомолекулярного полиэфир; 4 - свободный гидроксил; 5 - изменение молекулярного веса (100 - в начале, 0 - в конце); 6 - вязкость.

высокомолекулярного полиэфир. При этом процесс роста молекулярного полиэфир непрерывно продолжается, несмотря на почти полное отсутствие исходных мономеров, и к концу 10-го часа молекулярный вес возрастает почти в три раза, что может происходить исключительно за счет реакции образующихся молекул полиэфир друг с другом.

В тот момент, когда исходный мономер полностью исчерпывается, дальнейший рост молекулярного веса полиэфир почти прекращается, повидимому, вследствие того, что исходные мономеры служат катализаторами для этого процесса. Исследование кинетики этой реакции показало, что она протекает как реакция второго порядка.

Таким образом, можно сделать вывод, что реакционная способность полимеров по мере увеличения длины цепи их молекулы изменяется не столь значительно, как это думали ранее, и сохраняется на уровне, вполне достаточном для того, чтобы реакция полимерных молекул определяла рост цепи образующихся макромолекул.

Интересно отметить, что полученные теми данные исследования процесса совместной полимеризации дивиниланатов с гликолями показали, что и в этом случае главным направлением процесса, приводящим к росту цепи макромолекулы, является взаимодействие полимерных молекул друг с другом [2].

Эти результаты заставляют пересмотреть высказывавшееся ранее рядом исследователей мнение о том, что реакционная способность полимерных молекул ничтожна. Полученные результаты подтверждают взгляды, высказывавшиеся некоторыми исследователями, в частности Флори [3], о значительной реакционной способности полимерных молекул.

Рост цепей в процессе поликонденсации должен был бы происходить с различной скоростью для различных молекул. В соответствии с этим можно было ожидать, что реакционный продукт будет представлять смесь молекул самой разнообразной длины и различного молекулярного веса, т. е. будет весьма полидисперсен. Такое представление о механизме реакции поликонденсации было высказано Флори [3] в его теории, получившей широкое распространение. Однако эта теория не учитывала наличия деструктивных реакций в процессе поликонденсации, которые являются факторами, определяющими фракционный состав образующегося полимера. Наличие этих деструктивных реакций и их большая роль в процессе поликонденсации были установлены автором данного доклада на большом числе примеров реакции поликонденсации.

Эти деструктивные реакции происходят в результате взаимодействия растущих цепей друг с другом, а также с молекулами исходных веществ и другими веществами, которые либо образуются в процессе реакции, либо попадают в качестве примесей в исходным веществам.

Важной особенностью деструктивных реакций является то обстоятельство, что степень деструкции оказывается пропорциональной количеству деструктирующего агента, а также и то, что наиболее длинные молекулы в наибольшей степени подвержены деструкции и с понижением молекулярного веса склонность к деструкции понижается. Эта особенность процесса деструкции приводит в результате к тому, что получающийся полимер, если достигнуто состояние равновесия, имеет достаточно узкое распределение по молекулярным весам, т. е. сравнительно мало дисперсен.

б. Роль деструктивных процессов при поликонденсации

Процесс поликонденсации протекает обычно при повышенной температуре и часто в присутствии катализаторов, т. е. в таких условиях, когда как исходные вещества, так и продукты их превращения находятся в активном состоянии и весьма склонны к различным превращениям; из их числа до последнего времени весьма существенной считалась лишь реакция деструкции образующегося высокомолекулярного соединения под действием низкомолекулярного продукта реакции, наличие которого определяет обратимый характер всего процесса

$$x a + A + a + x b + B + b \rightleftharpoons x(A + B) + (2x - 1)ab.$$

Поэтому для получения наиболее высокомолекулярных продуктов стараются проводить процесс в условиях, максимального способствующих удалению низкомолекулярных продуктов (вода, спирт и т. п.) из сферы реакции, посредством пропускания тока инертного газа, применения вакуума и т. п.

С этой целью Каролерсом [4] был сконструирован так называемый молекулярный куб.

Зависимость молекулярного веса продуктов поликонденсации от полноты удаления воды была рассмотрена Шульцем [5].

Однако в последнее время было найдено, что продукты, образующиеся в результате реакции поликонденсации, содержат в своей молекуле связи, достаточно чувствительные и способ-

ные разрываться также и под действием других веществ, среди которых особенно важны пеходные продукты или вещества аналогичной им химической природы. Так, у полиамидов была установлена способность к деструктивной реакции амидолиза под действием моно- или дикарбоновых кислот [6], а также к реакции аминолиза под влиянием аминов. Полиэфиры претерпевают реакцию амидолиза под влиянием моно- или дикарбоновых кислот [7], а также реакцию амидолиза под влиянием спиртов и гликолей [7, 8]. Они же оказались способными к деструктивной реакции эфиролиза под действием сложных эфиров [9, 10].

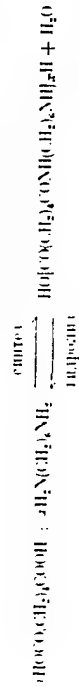
Фенолформальдегидные смолы оказались неустойчивыми к действию фенолов, и было найдено, что они сравнительно легко разрушаются в результате реакции фенола [11]. У хвойноформальдегидных смол была обнаружена реакция формолиза под действием формальдегида [12]. Все эти реакции интересны не только сами по себе, но и потому, что они протекают в ходе самого процесса поликонденсации и влияют на весь ход процесса, а также и на свойства образующихся продуктов. Все эти реакции представляют собой обратимые и равновесные процессы.

Интересной и общей для них всех особенностью является то обстоятельство, что степень деструкции исходного полимера в этих случаях зависит от количества деструктирующего агента, как это видно на рис. 2, где показано изменение молекулярного веса полиамида в результате амидолиза его адипиновой кислотой, применяемой в различных количествах [6].

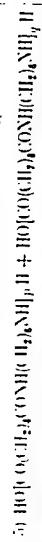
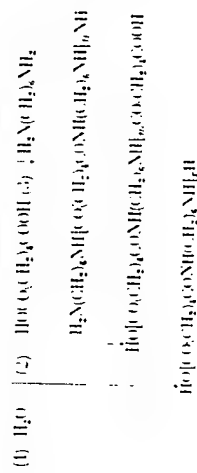
Такая же картина наблюдается и в случаях других деструктивных процессов. Интересно отметить, что особенно резкое изменение молекулярного веса протекает под действием первой небольшой порции деструктирующего агента. Дальнейшие порции, вливаемые во много раз больших количествах, дают то резко меньший эффект. Эти деструктивные реакции имеют большое значение в ходе самого процесса поликонденсации, который должен быть рассмотрен как весьма сложная система обменных, равновесных, сдвигившихся и деструктивных реакций, что можно кратко охарактеризовать как «поликонденсационное равновесие» [13]. В качестве иллюстрации ниже приведена схема поликонденсационного равновесия для слу-

TABULAR

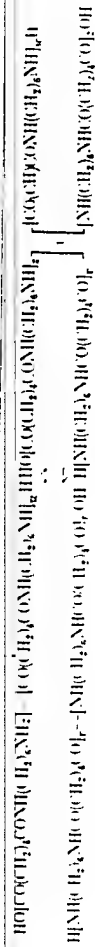
Съемка по показателям реакции на модифицирование



Степень и направление влияния



(i) — действ. другая модель; восстановл.
(одновременно андрост. и эмпнодр.)
(ii) — модифициров. объема.



Explain

$$x = 1, m, n, \quad p + q = x + y, \quad z = 0 = x + y.$$

чая реакции гексаметиладидамина с адипиновой кислотой (см. стр. 270).

Наличие этих обменных реакций приводит к тому, что происходит весьма интенсивный обмен цепей между растущими молекулами, в результате которого звенья из одной молекулы

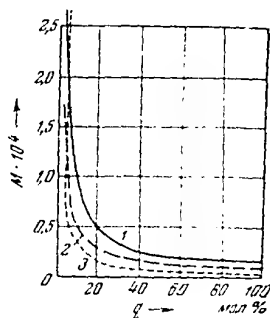


Рис. 2. Адионат полиамидов адипиновой кислоты.

Молекулярный вес: 1 — вычислен по известным группам; 2 — вычислен по вязкости; 3 — вычислен по формуле:

$$M = \frac{22000}{q} + 156$$

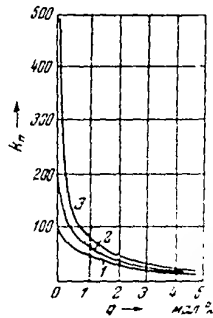


Рис. 3. Изменение коэффициентов полимеризации трех различных полимеров при химической деструкции.

1 — коэффициент полимеризации $X_1 = 0.90$; 2 — коэффициент полимеризации $X_2 = 2.0$; 3 — коэффициент полимеризации $X_3 = 5.0$

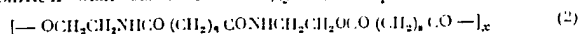
легко переходит в другую, распределяясь в соответствии с термодинамической вероятностью.

На изученном нами примере поликонденсации моноэтанол-амина с себациновой кислотой можно было ожидать образование полиамидоэфиров следующего строения [14]:



Далее нами была проведена поликонденсация ди(2-гидроксиэтил)себацината с себациновой кислотой. Продукт,

полученный во втором случае при отсутствии обменной реакции, должен был бы иметь следующее строение:



Исследование обоих полученных нами различными путями продуктов поликонденсации электрографическим методом показало, что в обоих случаях образуется один и тот же продукт с периодом идентичности, равным 17 Å, что соответствует формуле (1). Следовательно, в процессе реакции имело место превращение полимера (2) в полимер (1). Это могло произойти лишь в результате обменной реакции, в которой отдельные звенья молекулы вели себя, как совершенно свободные, и вступали в соединение друг с другом в том порядке, какой соответствует статистической вероятности распределения звеньев в данных условиях.

Важная особенность всех деструктивных процессов — то, что наибольшей склонностью к деструкции отличаются наиболее длинные макромолекулы. Надо отметить, что все исследованные случаи деструкции подчиняются этому правилу, причем способ разрушения молекул не играет никакой роли, ибо большая склонность к разрыву у более длинных молекул наблюдается как при химической, так и при термодинамической и даже механической деструкции. Следовательно, эта закономерность, установленная нами, является общей для всех видов деструкций [15]. Причина этого заключается в том, что чем больше звеньев в молекуле, тем больше возможностей для реакций этих звеньев, приводящих к разрушению молекулы.

На рис. 3 показано, как должен измениться коэффициент полимеризации трех различных полимеров ($K_p \approx 100, 200$ и 500) при химической деструкции [16].

Мы видим, что полимер с наибольшим молекулярным весом в результате химической деструкции повышает свой молекулярный вес во много раз больше, чем более низкомолекулярный полимер под действием того же количества деструктирующего агента.

Если просмотреть, как будет изменяться отношение коэффициентов полимеризации полимеров на разных этапах, если они будут одновременно подвергаться деструкции под действием

одного и того же количества деструктирующего агента, то окажется, как это можно видеть на рис. 4, что это отношение постепенно приближается к единице, и, таким образом, даже если исходная смесь, подвергаясь химической деструкции, весьма полидисперсна, то в результате деструкции степень полидисперсности будет значительно уменьшаться [16].

На рис. 5 показано, как будут изменяться молекулярные веса смеси двух полимеров под влиянием химической деструкции, а также, — как будет изменяться весовой и числовой молекулярный вес смеси этих полимеров [16].

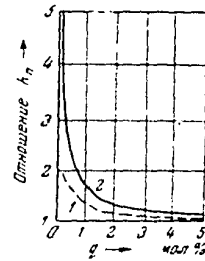


Рис. 4. Изменение соотношения коэффициентов полимеризации различных полимеров в процессе химической деструкции.

Кривая 1 — M_1 , χ_1 ; кривая 2 — M_2 , χ_2 .

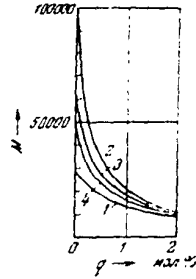


Рис. 5. Изменение молекулярного веса смеси полимеров в процессе химической деструкции.

Молекулярный вес 1 — первой фракции; 2 — второй фракции; 3 — весовой молекулярный вес смеси двух фракций; 4 — числовой молекулярный вес смеси двух фракций.

На рисунках ясно видно, что влияние деструкции на степень полидисперсности этой смеси будет уменьшаться.

На рис. 6 показано, как изменится коэффициент полидисперсности, представляющий отношение весового молекулярного веса M_w к числовому молекулярному весу M_n по мере химической деструкции [16].

Из рисунка видно, что коэффициент полидисперсности стремится к единице. Следовательно, в результате деструкции полидисперсность уменьшается [16].

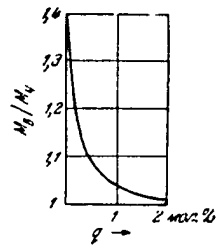


Рис. 6. Уменьшение коэффициента полидисперсности в процессе химической деструкции

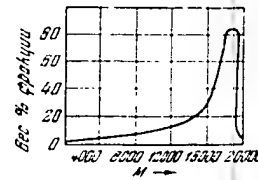


Рис. 7. Дифференциальная кривая распределения по амиду по молекулярным весам



Рис. 8. Дифференциальные кривые распределения полифосфоров по молекулярным весам.

1 — полифосфор $\bar{r}_p = 0,965$; 2 — полифосфор $\bar{r}_p = 0,962$; 3 — полифосфор $\bar{r}_p = 0,930$; 4 — кривая полифосфора по Флори $\bar{r}_p = 0,962$; \bar{r}_p — степень завершенности реакции

Исследование полиамидов и полиэфиров показало, что они представляют вещества, сравнительно однородные, как видно из рис. 7 и 8, где показаны дифференциальные кривые распределения полиамида [6] и полиэфира [17] по молекулярным весам.

18 Доклад на семинаре в Конгрессе по химии

273

В противоположность этим результатам, согласно теории Флори [3], следует ожидать, что с углублением процесса реакции степень полидисперсности должна увеличиваться, и, следовательно, продукты поликонденсации должны были бы представлять вещества, весьма полидисперсные. На рис. 8 кривая 4 представляет дифференциальную кривую распределения по молекулярным весам для полиэфира, вычисленного на основании теории Флори, согласно которой функция распределения

$$\pi_x = x p^{x-1} (1-p)^2.$$

Таким образом, исследование полиэфиров и полиамидов показало, что теории Флори недостаточна, так как она не учитывает наличие деструктивных процессов в реакции поликонденсации, которые являются основным фактором, определяющим фракционный состав полимера при достижении равновесия.

2. ОСТАНОВКА РОСТА ЦЕПИ

Остановка роста цепи в реакции поликонденсации происходит под влиянием причин как физического, так и химического характера. Причины чисто физического характера — понижение концентрации реагирующих групп и увеличение вязкости среды. Эти факторы должны уменьшать скорость взаимодействия реагирующих групп и затруднить удаление воды или других низкомолекулярных продуктов реакции. К причинам чисто химического характера следует отнести, с одной стороны, достижение равновесия с выделяющимся низкомолекулярным продуктом и, с другой стороны, — потерю концевыми функциональными группами растущих макромолекул способности к дальнейшей реакции, что может происходить либо вследствие неэквивалентного соотношения исходных веществ, либо химического изменения концевых групп, делающего их неспособными к дальнейшей реакции, или же, наконец, вследствие истощения исходных мономеров или специально добавленных катализаторов [18].

Мы рассмотрим полученные нами данные, позволяющие установить роль и значение химических факторов, приводящих к остановке роста цепи.

а. Соотношение исходных веществ

Соотношение исходных веществ, или, в более общем случае, соотношение исходных функциональных групп представляет собой весьма важный фактор, определяющий предельную величину молекул, могущих образоваться в данных условиях. Значение этого фактора было показано Вайсфелдтом на примере реакции фенола или крезола с формальдегидом и ацетальдегидом. Он нашел, что продукты с наибольшим молекулярным весом получают лишь при эквимолекулярном соотношении исходных веществ [19].

Систематическое исследование влияния соотношения исходных веществ было проведено нами на примере реакции поликонденсации диаминов с дикарбоновыми кислотами [20], гликолей с дикарбоновыми кислотами [7], диалкилдегидов с дицианазинами [21] и ароматических углеводородов с диалкилоксипроизводными [22]. Для большей ясности понимания значения соотношения исходных веществ полезно воспользоваться понятием о коэффициенте эквивалентности Θ , понимая под этим молярное отношение исходных веществ, или, в более общем случае, функциональных групп [22]. Тогда коэффициент эквивалентности будет выражаться

$$\Theta = \frac{x}{x+1}.$$

На рис. 9 показано, как изменится коэффициент полимеризации образующегося полимера в зависимости от коэффициента эквивалентности [22].

Нетрудно увидеть из этого рисунка, что наиболее высокомолекулярные продукты получают лишь при значениях коэффициента эквивалентности, близких к единице. Коэффициент полимеризации полимера, образующегося при наличии избытка (q , мол.-%) одного из исходных веществ, легко подсчитать по уравнению [23]

$$K_n = \frac{100}{q}.$$

При помощи этой формулы была рассчитана зависимость молекулярных весов от избытка того или другого исходного компонента, взятого в реакцию, что видно из рис. 10.

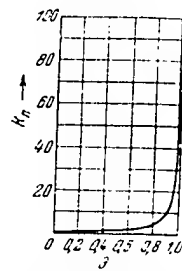


Рис. 9. Зависимость коэффициента полимеризации (K_p) от коэффициента конденсации β .

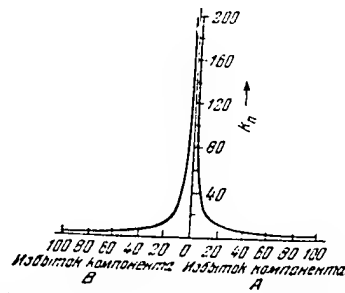


Рис. 10. Вычисленная предельная величина коэффициента полимеризации для полимеров, образующихся путем поликонденсации, в зависимости от количества исходных веществ, в молях.

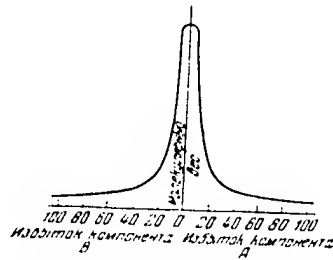


Рис. 11. Схема практически наблюдаемой зависимости молекулярного веса от количества исходных веществ, в молях.

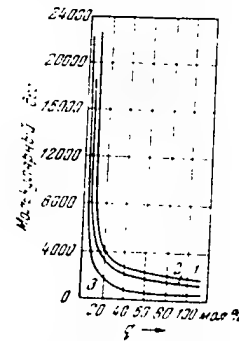


Рис. 12. Молекулярный вес полиамидов в зависимости от количества исходных веществ, в молях.
1 — по Гессе; 2 — по формуле; 3 — вычисленный по формуле:
$$M_n = \frac{22000}{\beta} \approx 146$$

Здесь ясно видно, что только при строго эквивалентном соотношении исходных веществ можно получить высокомолекулярный продукт. Наличие избытка того или другого из исходных веществ приводит к резкому снижению молекулярного веса образующегося полимера.

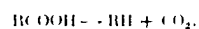
На рис. 11 показано, как изменяется на практике молекулярный вес образующихся полимеров в зависимости от избытка исходных компонентов [23].

В исследованном нами [20] случае поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой молекулярный вес существенно изменялся при наличии избытка адипиновой кислоты, как это видно из рис. 12.

Совершенно ясно, что высокомолекулярный полиамид может быть получен только лишь при наличии эквимолекулярного соотношения исходных веществ. Однако и в этом случае имеется причина, приводящая к остановке роста молекул полимера на определенном этапе, что может зависеть от уноса одного из компонентов, если имеется значительное различие в летучести исходных веществ. Это должно привести к тому, что менее летучий компонент окажется в избытке, что приведет к соответственному понижению молекулярного веса образующегося полимера. Такой же результат должно дать химическое изменение функциональных групп одного из исходных веществ, что будет нами рассмотрено ниже.

6. Химическое изменение функциональных концевых групп

Химическое изменение функциональных концевых групп наблюдается в процессах поликонденсации довольно часто. Так, нами было обнаружено, что при поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой происходит разрушение карбоксильных групп и выделение диоксида углерода в результате следующей реакции [24]:



Нами было проведено подробное исследование термического распада дикарбоновых кислот, в результате которого было

показано, что термическая устойчивость дикарбоновых кислот сильно зависит от их строения и возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле кислоты, как это видно из рис. 13, где показано изменение температуры декарбоксилирования дикарбоновых кислот в зависимости от числа атомов углерода в молекуле кислоты [25].

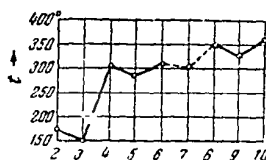
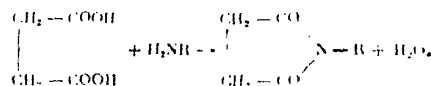


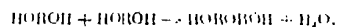
Рис. 13. Температура декарбоксилирования дикарбоновых кислот (по оси ординат) в зависимости от числа атомов углерода в молекуле кислоты (по оси абсцисс).

При этом интересно отметить, что все кислоты с нечетным числом атомов углерода разрушаются при температурах, гораздо более низких, чем обе соседние кислоты с четным числом атомов углерода в молекуле. Реакции декарбоксилирования протекают по черному порядку и имеют энергию активации, равную 57 000 кал/моль.

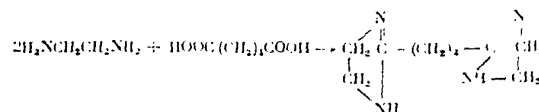
Возможны и другие побочные превращения, в результате которых концевые группы теряют свою активность. Так, в случае фталевой и пикриновой кислот может легко происходить образование циклических ангидридов и амидов



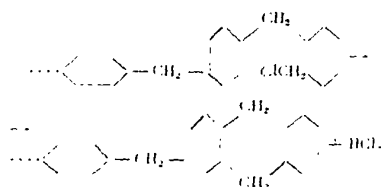
К таким же результатам может привести реакция образования простых эфиров гликолей, обнаруженная Миксеном [26]



Такого же типа процесс нуклеизации, препятствующий росту цепи, наблюдается в случае конденсации этилендиаминна с аллипиновой кислотой. [27], изображенный ниже



При поликонденсации хлористого бензила остановка роста цепи может происходить вследствие образования концевых дигидроантраценовых групп [28].



в. Исчерпывание исходных мономеров

Одним из факторов, приводящих к остановке роста цепи, является истощение исходных мономеров или степенно дообитых катализаторов в ходе реакции полимеризации. Влияние этого фактора было установлено нами на примере поликонденсации тетраметилсеребристки с себашиновой кислотой [1].

Изучение этой реакции показало, что рост цепи полистифира прекращается на определенном этапе, который, как видно из рис. 1, наступает в тот момент, когда происходит исчерпывание исходных мономеров. Но стоит лишь прибавить небольшое количество гликоля или кислоты к реакционной массе, как снова начинается рост цепи, как это показано на рис. 14. При этом оказалось, что каталитический эффект наблюдается при добавке лишь небольшого количества мономеров (1—2%).

Прибавление мономеров в большом количестве приводит к понижению молекулярного веса вследствие того, что при этом

начинает играть большую роль процесс деструкции полимера под влиянием добавленных мономеров.

Что влияние мономеров в этом случае носит чисто каталитический характер, можно видеть из того, что прибавление 0,5% камфаросульфокислоты приводит к таким же результатам в смысле роста цепи. Но и в этом случае, спустя некоторое время, здесь происходит остановка роста цепи, которая вызывается

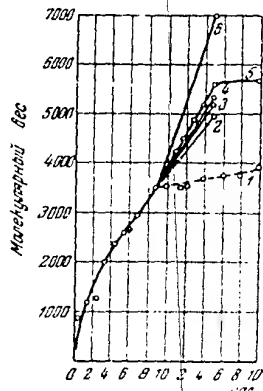


Рис. 14. Влияние различных добавок на рост цепи (элементарно-молекулярного веса) капроина. 1 — при нагревании капроина без добавок; 2 — с добавкой 1,5% камфаросульфокислоты; 3 — с добавкой 1,5% капроиновой кислоты; 4 — с добавкой 1,5% капроиновой кислоты; 5 — с добавкой 1,5% капроиновой кислоты; 6 — с добавкой 0,5% камфаросульфокислоты.

уменьшением или химическим связыванием мономера или специально добавленного катализатора. Очевидно, что влияние этого фактора может иметь существенное значение лишь при таких реакциях, которые, подобно реакции переэтерификации, по своей природе нуждаются в содействии катализаторов или в которых эти каталитические функции могут выполнять исходные мономеры.

Подводя некоторые итоги изложенному, мы должны отметить, что приведенные здесь исследования позволяют выявить основные закономерности, управляющие ростом макромолекул в процессе поликонденсации и определяющие как фракционный состав образующегося полимера, так и предельную величину образующихся молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Докл. АН СССР, 77, 277, 1951.
2. В. В. Коршак, Н. А. Грибова, Докл. АН СССР, 82, 397, 1952.

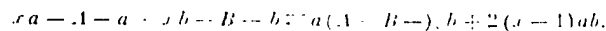
3. P. J. Flory, Chem. Revs., 39, 137, 1956.
4. W. H. Carothers, J. W. Hill, J. Am. Chem. Soc., 54, 1557, 1932.
5. G. V. Schulz, Z. phys. Chem., A 182, 127, 1938.
6. В. В. Коршак, В. А. Замiatина, Изв. АН СССР, ОХН, 609, 1945.
7. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН, 379, 1948.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 756, 1951.
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 334, 1951.
10. Д. Н. Курсанов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 140, 1953.
11. Г. С. Петров, В. Н. Рутковский, Н. Н. Лосев, Технология синтетических смол и пластических масс, М.-Л., Гохимиздат, 1946, стр. 19.
12. Г. С. Петров, Карбамидные смолы, М., Изд. МХТИ им. Менделеева, 1940.
13. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Журн. общ. химии, 14, 947, 1944.
14. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Г. Н. Динстлер, Докл. АН СССР, 82, 103, 1952.
15. В. В. Коршак, В сб. «Высокомолекулярные соединения», М.-Л., Гохимиздат, № 10, 1, 1950.
16. В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 64, 525, 1949.
17. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Докл. АН СССР, 57, 357, 1947.
18. В. В. Коршак, Усп. химии, 21, 151, 1952.
19. А. А. Вайштейн, А. Г. Итенберг, В. С. Шафрина, Журн. общ. химии, 12, 590, 1942.
20. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН, 185, 1946.
21. В. В. Коршак, Е. А. Нождальнова, Изв. АН СССР, ОХН, 312, 1950.
22. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харченко, Докл. АН СССР, 56, 169, 1947.
23. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 48, 36, 1945.
24. В. А. Замiatина, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, 480, 1945.
25. В. В. Коршак, С. В. Ротоманов, Докл. АН СССР, 76, 539, 1951.

26. Б. В. Максоров. Проблемы изоляции в электротехнике. (Труды конференции по электроизоляционным материалам). М.-СП., 128, 1930.
27. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Журн. общ. химии, 14, 974, 1944.
28. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, М. А. Циперштейн. Журн. общ. химии, 19, 683, 1949.

LE MÉCANISME DE LA RÉACTION DE POLYCONDENSATION

Malgré les différences notables qui séparent, au point de vue chimique, les réactions de polyesterification, de polyamidation, de polysulfuration, de polyalcoylation, de polyanhydridation, etc., utilisées dans le processus de polycondensation, nous décelons entre elles certaines analogies définies par le caractère général des phénomènes que l'on classe parmi les polyréactions. L'étude de ces lois générales constituera l'objet de notre communication.

L'ensemble des phénomènes que nous venons d'énumérer peut être particularisé par une propriété commune : le caractère réversible et équilibré des réactions élémentaires qui constituent la base de la polycondensation. Toutes ces réactions sont des transformations par échange de deux groupes fonctionnels qui appartiennent soit à des molécules identiques soit à des molécules hétérogènes. Ces transformations vont avec séparation d'un produit à faible poids moléculaire et avec formation de nouvelles liaisons qui engendrent les macromolécules d'après le schéma bien connu



Signalons immédiatement la différence fondamentale entre ce processus et la réaction de polymérisation qui généralement est irréversible et se déroule selon un mécanisme en chaînes.

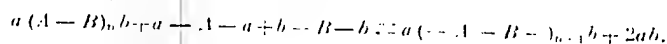
Il faut souligner que la différence entre la polymérisation et la polycondensation réside dans les lois qui régissent ces deux processus ainsi que dans la nature chimique des produits initiaux et non dans la nature des composés à molécules géantes auxquelles ces réactions aboutissent. Nous connaissons, en effet, un assez grand nombre de cas où un même corps se forme soit par voie de polymérisation, soit par polycondensation.

Chaque molécule nouvellement formée au cours de la polycondensation passe par les trois étapes suivantes: 1) amorçage de l'enchaînement macromoléculaire; 2) croissance de l'enchaînement macromoléculaire; 3) arrêt de la croissance de l'enchaînement macromoléculaire. Chacune de ces étapes se déroule d'une manière spécifique et obéit à des lois différentes de celles de la polymérisation. Ce fait explique les différences de désignation des phénomènes et deviendra plus clair après l'étude détaillée qui va suivre.

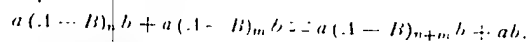
1. CROISSANCE DE L'ENCHAÎNEMENT MACROMOLÉCULAIRE

a. Lois générales

La croissance de la chaîne dans la polycondensation découle d'une réaction à échelons ou chaque acte réactionnel consécutif aboutit à la formation d'un composé stable et viable indépendamment. Au début, la réaction se réduit essentiellement à l'interaction des molécules des corps initiaux ainsi qu'à l'action de celles-ci avec les molécules du polymère formé d'après le schéma:



Toutefois, au fur et à mesure que le nombre des molécules des corps initiaux s'épuise, ce type de réaction perd de plus en plus son importance et la place prédominante revient à la réaction des corps b_1 , tr et autres polymères, formés auparavant selon l'équation:



Vers la fin de la réaction, cette interaction des molécules du polymère devient le principal mode de croissance de la macromolécule.

Nous sommes arrivés à cette conclusion en étudiant la réaction de polycondensation de l'hexaméthylèneglycol avec l'acide sébacique [1]. La fig.1 montre que la réaction entre les monomères initiaux commence relativement vite, aboutissant d'abord à la formation d'un produit à faible poids moléculaire (ne dépassant pas le stade de trimère) et d'une faible quantité d'un polyester à degré de polymérisation plus élevé.

Au bout de trois heures, il ne reste environ que 2% de monomères initiaux et un peu plus de 10% de monomères à faible poids

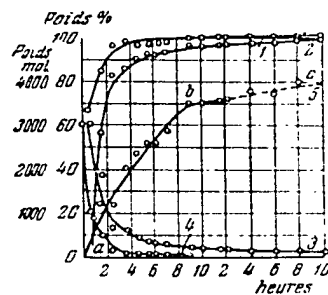


Fig. 1. Cinétique de la polyesterification.

Variations: *a* - de la quantité totale du polyester; *b* - de la quantité du polyester macromoléculaire; *c* - de la quantité du polyester à faible poids moléculaire; *d* - de la quantité de l'acide libre; *e* - variation du poids moléculaire dans un courant d'azote; *f* - dans le vide.

moléculaire: parallèlement on obtient environ 80% d'un polyester à poids moléculaire élevé. La croissance des molécules du polyester se déroule sans discontinuer, malgré l'absence presque totale des monomères initiaux. Vers la fin de la 10^e heure le poids moléculaire passe environ du simple au triple, ce qui ne peut avoir lieu que par réaction entre les molécules de polyester terminées.

Après la disparition totale du monomère initial, la croissance du poids moléculaire du polyester s'arrête presque complètement. Il est probable que ce processus est catalysé par les mono-

mères initiaux. L'examen de la cinétique a permis de constater que cette réaction se déroulait comme celles du second ordre.

On peut donc conclure que la réactivité du polymère n'est pas modifiée aussi considérablement par l'allongement de la chaîne moléculaire qu'on le croyait autrefois. Cette réactivité se maintient à un niveau amplement suffisant pour assurer la croissance de la chaîne des macromolécules naissantes.

Il est intéressant de noter d'après nos études sur la copolymérisation des diisocyanates et des glycols que, dans ce cas encore, la croissance de la chaîne macromoléculaire est due principalement à l'interaction des molécules polymères [2].

Ces résultats nous forcent à réviser les opinions émises par plusieurs chercheurs qui croyaient infime la réactivité des molécules polymères. Nos données confirment les opinions opposées, celle de P. Flory [3] notamment qui attribuent aux molécules polymères une réactivité considérable.

La croissance des chaînes au cours de la polycondensation devrait se dérouler à une vitesse variable selon la nature des molécules. On pourrait donc s'attendre à ce que le produit final de cette réaction fût constitué par un mélange de molécules, très différentes les unes des autres tant au point de vue de la taille des chaînes qu'au point de vue de leur poids moléculaire. Ce produit sera donc très polydispersé. Pareille opinion sur le mécanisme de la polycondensation a été émise par P. Flory [3] dans une théorie largement répandue. Celle-ci n'a cependant pas tenu compte des réactions de dégradation qui se déroulent au cours du processus de la polycondensation et qui déterminent la distribution du polymère naissant. L'existence de ces réactions de dégradation et leur rôle considérable au cours de la polycondensation a été prouvé par l'auteur sur un grand nombre d'exemples.

Les réactions de dégradation sont dues aux interactions des chaînes en croissance, ainsi qu'à leurs réactions avec les molécules des corps initiaux et celles des autres corps : intermédiaires ou agissant comme impuretés des substances initiales.

Les réactions de dégradation sont douées d'importantes particularités : le degré de dégradation varie en raison directe de la quantité de l'agent qui la provoque. D'autre part, les molécules les plus sujettes à la dégradation sont celles dont la taille est

maxima; à mesure que le poids moléculaire diminue, la tendance à la dégradation décroît. Cette particularité de la dégradation entraîne (à l'état d'équilibre) une répartition assez étroite du polymère final en fonction des poids moléculaires. Il s'ensuit que ce polymère final est pratiquement monodispersé.

b. Rôle de la dégradation au cours de la polycondensation

Les polycondensations se déroulent habituellement à températures élevées, souvent en présence de catalyseurs, c'est-à-dire dans des conditions où les corps initiaux aussi bien que les produits de leur transformation sont dans un état actif et manifestent une forte tendance vers différentes transformations; dernièrement encore parmi ces réactions on n'attachait d'importance qu'à la réaction de la dégradation du haut polymère naissant sous l'influence du produit de la réaction à faible poids moléculaire dont la présence définit la réversibilité de l'ensemble du processus.

$$x a + A \rightleftharpoons a + x b + B \rightleftharpoons b + a (1 - B) \rightleftharpoons b + (2x - 1) a b.$$

Pour cette raison lorsqu'on voulait obtenir des produits à poids moléculaire maximum on s'efforçait de mener la réaction dans des conditions qui favorisaient le plus l'élimination des produits de faible poids moléculaires (eau, alcool, etc.) en faisant passer un courant de gaz inerte, en créant le vide, etc.

C'est à cette fin que Carothers avait construit sa cuve dite moléculaire [4].

La relation entre le poids moléculaire des produits de polycondensation et le degré d'élimination de l'eau a été étudiée par G. V. Schultz [5].

On a toutefois constaté récemment que les produits de polycondensation renfermaient dans leurs molécules des liaisons assez sensibles et susceptibles d'être rompues sous l'action de plusieurs autres substances parmi lesquelles un rôle particulièrement important appartient aux corps initiaux ou aux corps de nature chimique analogue. C'est ainsi que l'on a constaté chez les polyamides l'aptitude à la dégradation par acidolyse sous l'action des mono- et diacides organiques [6] et à l'aminolyse

sous l'action des amines. Les polyesters subissent l'acidolyse sous l'action des mono-et diacides organiques de même que la réaction d'alkoolyse sous l'action des alcools et des glycols [7, 8]. Les polyesters également se sont avérés aptes à la dégradation par esterolyse [9, 10].

Les résines phénol-formol se sont révélées instables sous l'action des phénols et l'on a établi qu'elles subissent assez facilement la dégradation par phénolyse [11]. Les résines urée-formol subissent la formolyse sous l'action de l'aldéhyde formique [12]. Toutes ces réactions ne sont pas seulement intéressantes par elles-mêmes. Elles sont remarquables du fait qu'elles se produisent au cours de la polycondensation même influant sur la marche de ce processus et les propriétés des produits naissants. Toutes ces réactions sont également des processus réversibles en équilibre.

Une particularité fort intéressante et commune à toutes ces réactions est que le degré de dégradation du polymère initial dépend dans ces cas de la quantité de l'agent dégradant. On le voit bien sur la fig. 2 qui représente les variations du poids moléculaire d'une polyamide par acidolyse en présence de différentes quantités d'acide adipique [6].

Il en est de même pour d'autres processus de dégradation. Il est intéressant de constater qu'une modification particulièrement importante du poids moléculaire intervient à la suite d'une première addition (assez réduite) de l'agent dégradant. Les additions ultérieures, beaucoup plus considérables en poids, ne produisent qu'un effet beaucoup moindre. Ces réactions de dégradation prennent une importance notable au cours de la polycondensation qui doit être considérée comme un ensemble très complexe d'échanges, d'équilibres, de synthèses et de dégradations. On pourrait désigner cet ensemble comme une «polycondensation en équilibre» [13]. Nous citons ci-dessous à titre d'exemple le schéma d'un tel équilibre pour la réaction de l'hexaméthylènediamine avec l'acide adipique (voir schéma à la page 291).

Les réactions provoquent un échange intense de chaînes entre les molécules en croissance. Il en résulte que les maillons passent facilement d'une molécule à une autre et se répartissent conformément à la probabilité thermodynamique.

19



Dans l'exemple de polycondensation de la monoéthanolamine avec l'acide sébacique, qui a fait l'objet de notre étude on pouvait s'attendre à la formation d'un ester de polyamide à constitution suivante [14]:

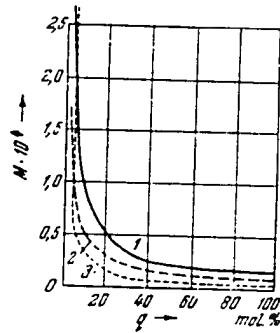
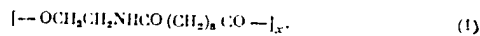


Fig. 2. Acidolyse d'une polyamide par l'acide adipique.

Poids moléculaire: 1 — calculé d'après les groupes terminaux; 2 — calculé d'après la viscosité; 3 — évalué d'après la formule:

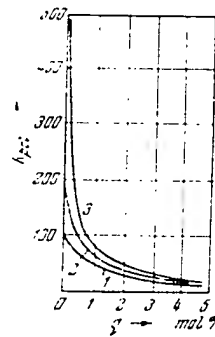
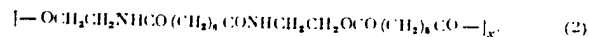
$$M = \frac{22600}{\eta} \cdot 1,16$$


Fig. 3. Variations des degrés de polymérisation de trois polymères différents par dégradation chimique.

1 — degré de polymérisation $N_n = 160$; 2 — degré de polymérisation $N_n = 200$; 3 — degré de polymérisation $N_n = 260$.

Nous avons opéré ensuite la polycondensation de la di (3-hydroxyéthyl) sébacinamide avec l'acide sébacique. Le produit obtenu dans le deuxième cas, en absence de réaction d'échange, devrait avoir la constitution suivante:



L'étude par la méthode électrographique des deux produits obtenus par nous par différents procédés de polycondensation

a montré, que dans les deux cas le même produit se formait avec une période d'alternance égale à 17 Å, en accord avec la formule (1). Il s'ensuit qu'au cours de la réaction le polymère (2) s'était transformé en polymère (1). Cette transformation n'a pu avoir lieu que grâce à une réaction d'échange où les différents maillons de la molécule jouaient des rôles entièrement indépendants et se combinaient entre eux dans l'ordre correspondant à la probabilité statistique de la répartition des maillons dans les conditions données.

Particularité importante de tous les processus de dégradation: les molécules de plus grande taille sont aussi les plus enclines à la dégradation. Il faut souligner que tous les cas étudiés obéissent à cette loi sans que les méthodes de dégradation jouent un rôle quelconque, car la forte tendance à la rupture chez les grandes molécules se manifeste aussi bien au cours de la dégradation chimique que dans la dégradation thermodynamique ou même mécanique. On voit donc que notre loi est commune à toutes les formes de dégradations [15]. La cause en réside dans le fait que, plus la molécule contient de maillons, plus ils ont de possibilités pour réagir et avancer la dégradation de la molécule.

La fig. 3 montre comment doit varier dans la dégradation chimique le degré de polymérisation de trois polymères différents ($K_n = 100, 200$ et 500) [16]. On voit qu'à la suite de la dégradation chimique, opérée par une même quantité d'agent dégradant, le polymère de plus grande taille accuse une baisse de poids moléculaire beaucoup plus importante que le polymère à poids moléculaire inférieur.

Lorsqu'on observe le rapport des degrés de polymérisation des macromolécules soumises simultanément à l'action d'une même quantité de dépolymérisant on constate (cf. fig. 4) que sa valeur tend progressivement vers l'unité. Il s'ensuit donc que, même dans le cas où le mélange initial soumis à la dégradation chimique est très polydispersé, la dégradation abaisse considérablement le degré de polydispersion [16].

La fig. 5 montre les variations des poids moléculaires d'un mélange de deux polymères sous l'effet de la dégradation chimique, ainsi que les variations des poids moléculaires au poids et au nombre d'un mélange de ces polymères [16].

Cette figure montre nettement que l'influence de la dégradation sur le degré de polydispersion de ce mélange ira en diminuant.

La fig. 6 représente les variations au cours de la dégradation chimique du coefficient de polydispersion égal au rapport du poids moléculaire moyen au poids M_p , au poids moléculaire moyen, au nombre M_n [16].

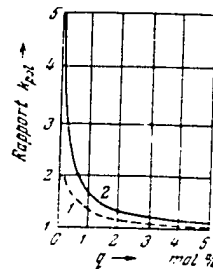


Fig. 4. Variations des rapports des degrés de polymérisation de différents polymères au cours de la dégradation chimique.
Courbe 1 - X_1/X_2 , courbe 2 - X_2/X_1 .

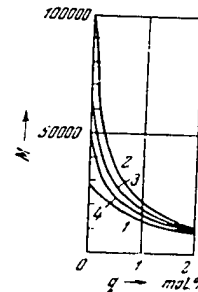


Fig. 5. Variations du poids moléculaire d'un mélange de polymères au cours de la dégradation chimique.

Poids moléculaires: 1 - de la première fraction; 2 - deuxième fraction; 3 - poids moléculaire au poids du mélange de deux fractions; 4 - poids moléculaire au nombre du mélange de deux fractions.

Cette figure montre que le coefficient de polydispersion tend vers l'unité. On en déduit que la polydispersion baisse à mesure que progresse la dégradation.

L'étude des polyamides et des polyesters prouve que ces corps sont relativement homogènes; on peut s'en rendre compte en examinant les fig. 7 et 8 qui représentent les courbes différentielles de dispersion relatives aux poids moléculaires d'une polyamide [6] et d'un polyester [17].

D'après la théorie de P. Flory [3], en contradiction avec ces résultats, il découlerait qu'à mesure que la réaction progresse,

le degré de polydispersion trait en augmentant, et que par conséquent, les produits de la polycondensation constituaient des corps très polydispersés. Sur la fig. 8 la courbe 4 représente

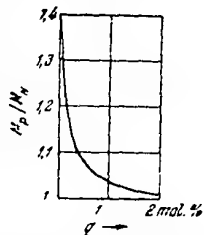


Fig. 6. Variation du degré de polydispersion au cours de la dégradation chimique.

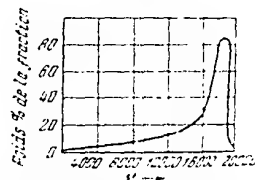


Fig. 7. Courbe différentielle de répartition d'une polyamide d'après les poids moléculaires.

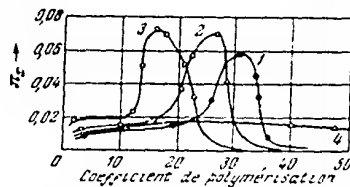


Fig. 8. Courbes différentielles de répartition des polyesters d'après le poids moléculaire.

1 - polyester avec $p = 0.992$; 2 - polyester avec $p = 0.992$; 3 - polyester avec $p = 0.992$; 4 - courbe de polyester d'après Flory avec $p = 0.992$, α - degré d'achèvement de la réaction.

la courbe différentielle de dispersion (d'après les poids moléculaires) pour un polyester calculé selon la théorie de Flory. Aux termes de cette théorie la fonction de répartition prend la forme suivante:

$$\pi_x = x p^{x-1} (1-p)^2.$$

Ainsi, l'étude des polyesters et des polyamides montre que la théorie de Flory est insuffisante car elle ne tient pas compte des processus de dégradation qui accompagnent la polycondensation. Or, c'est cette dégradation qui joue le rôle principal dans la répartition du polymère par tailles moléculaires à l'état d'équilibre.

2. ARRÊT DE LA CROISSANCE DE L'ENCHAINEMENT

L'arrêt de la croissance de l'enchaînement dans les polycondensations est dû à plusieurs facteurs d'ordre chimique et physique. La baisse de la concentration des groupes réagissants et l'augmentation de la viscosité du milieu constituent des facteurs purement physiques qui doivent diminuer la vitesse de l'interaction des groupes réagissants et entraver l'élimination de l'eau ou d'autres produits de la réaction à faible poids moléculaire. Parmi les facteurs chimiques il faut classer, d'une part, l'établissement de l'équilibre avec séparation de produits à faible poids moléculaire et d'autre part, la perte par les groupes fonctionnels terminaux des macromolécules en croissance de leur aptitude à entretenir la réaction de polycondensation ce qui peut être causé soit par la non-équivalence des substances initiales, soit par une transformation chimique des groupes en bouts de chaînes les rendant inaptes à des réactions ultérieures, soit enfin par l'épuisement des monomères initiaux ou des catalyseurs spécialement additionnés [18].

Examinons nos données qui permettent d'établir le rôle et l'importance des facteurs chimiques dont l'action aboutit à l'arrêt de la croissance de l'enchaînement.

a. Rapports entre les corps initiaux

Le rapport entre les corps initiaux, ou d'une façon plus générale, entre les groupes fonctionnels initiaux est un facteur notable qui détermine la taille limite des molécules pouvant se former dans des conditions données. Vanscheidt a montré l'importance de ce facteur sur l'exemple de la réaction du phénol ou du crésol avec l'aldéhyde formique et l'aldéhyde acétique. Il a constaté que les produits à poids moléculaire maximum ne sont obtenus

que dans le cas où les substances initiales sont prises dans des proportions équimoléculaires [19].

Nous avons étudié systématiquement l'influence des rapports entre les substances initiales sur l'exemple de la réaction de polycondensation des diamines avec les diacides organiques [20], des glycols avec les diacides organiques [7], des dialdéhydes avec les dihydrazines [21] et des hydrocarbures aromatiques avec les dérivés dihalogénés [22]. Pour mieux se rendre compte de l'importance du rapport des substances initiales, il est utile de recourir à la notion du coefficient d'équivalence ϵ , en entendant par ce terme le rapport moléculaire des corps initiaux, ou (plus généralement), le rapport des groupes fonctionnels [22]. Le coefficient d'équivalence aura alors pour expression:

$$E = \frac{x}{x-1}.$$

La fig. 9 montre les variations du degré de polymérisation du composé naissant en fonction du coefficient d'équivalence [22]. Il est aisé de constater que les produits à poids moléculaire maximum ne se forment que pour des valeurs du coefficient d'équivalence voisines de l'unité. Le degré de polymérisation du corps qui se forme en présence d'un excès q (en pourcent moléculaires) d'un des corps initiaux se calcule facilement [23] par l'équation:

$$K_n = \frac{100}{q}.$$

En partant de cette formule on a calculé la relation entre les poids moléculaires et l'excès d'un des réactifs initiaux (cf. fig. 10).

Cette figure montre qu'un produit à poids moléculaire élevé ne peut être obtenu que pour un rapport strictement stœchiométrique des substances initiales. L'excès d'un des corps initiaux entraîne une baisse sensible du poids moléculaire du polymère formé.

La fig. 11 montre la relation observée entre le poids moléculaire des polymères formés et l'excès des composants initiaux [23]. Dans le cas de polycondensation de l'hexaméthylènediamine avec l'acide adipique nous avons observé des variations notables dans le cas d'un excès d'acide adipique [20].

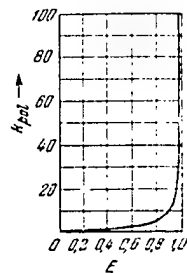


Fig. 9. Relation entre le degré de polymérisation (h_p) et le coefficient d'équivalence E

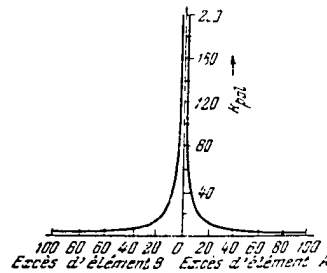


Fig. 10. Valeur limite calculée du degré de polymérisation des polymères formés par polycondensation en fonction de l'excès des corps initiaux, en % moléculaires

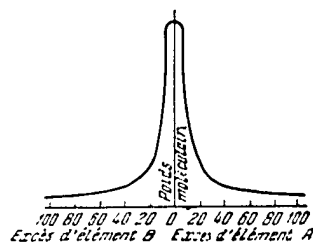


Fig. 11. Relation observée entre le poids moléculaire et l'excès des corps initiaux (en % moléculaires)

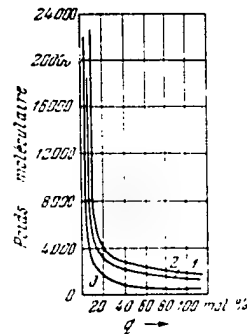


Fig. 12. Poids moléculaire des polyamides en fonction de l'excès d'acide adipique.

1 - d'après les groupes terminaux; 2 - d'après la viscosité; 3 - calculé d'après la formule:

$$M = \frac{22600}{q} + 116$$

Il est absolument clair qu'une macromolécule de polyamide ne peut se former que si les corps initiaux sont pris en proportions équimoléculaires. Toutefois, dans ce cas encore il existe des cas pouvant arrêter à une certaine étape la croissance des molécules polymères, ce phénomène pouvant être provoqué par élimination d'un des composants s'il existe une différence de volatilité sensible entre les substances initiales. Il en résultera que le composant le moins volatil sera en excès et entraînera une certaine baisse du poids moléculaire du polymère naissant. Comme nous le verrons plus loin la modification chimique des groupes fonctionnels d'une des substances initiales aboutira à un résultat identique.

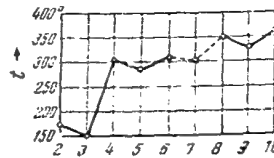


Fig. 13. Relation entre la température de décarboxylation des diacides organiques (en ordonnées) et le nombre d'atomes de carbone dans une molécule d'acide (en abscisses)

b. Transformation chimique des groupes fonctionnels

On observe assez fréquemment au cours des polycondensations les transformations chimiques des groupes fonctionnels terminaux. Ainsi, nous avons trouvé que la polycondensation de l'hexaméthylènediamine avec l'acide adipique s'accompagne de la scission de groupes carboxyles avec dégagement d'acide carbonique par suite de la réaction [24].

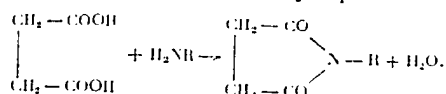


Nous avons étudié en détail la dégradation thermique des diacides organiques et nous avons trouvé que leur stabilité thermique dépendait notablement de leur structure augmentant avec le nombre d'atomes de carbone dans une molécule d'acide.

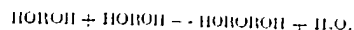
Ce résultat apparaît sur la fig. 13 qui montre les variations de la température de décarboxylation des diacides organiques en fonction du nombre des atomes de carbone dans une molécule d'acide [25]. Il est intéressant de noter que tous les acides à nombre impair d'atomes de carbone se dégradent à des températures de beaucoup inférieures à celles des deux acides voisins

à nombre pair d'atomes de carbone dans la molécule. La décarboxylation se déroule comme une réaction de premier ordre. Son énergie d'activation est égale à 57.000 cal/molécule-gramme.

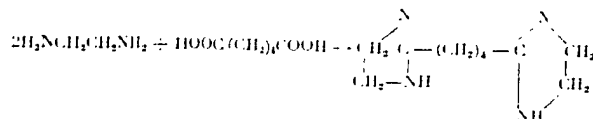
D'autres transformations secondaires aboutissant à la perte d'activité des groupes terminaux sont également possibles. Dans le cas des acides phthalique et succinique il peut se former facilement des amides et des anhydrides cycliques



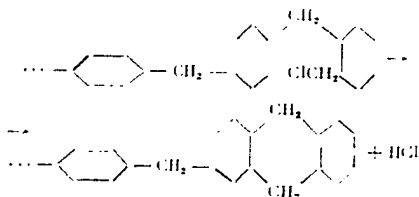
Des résultats analogues peuvent être obtenus par la réaction de formation d'éthers de glycol découverte par B. V. Makso-rov [26].



Des cyclisations de même type, s'opposant à la croissance de la chaîne, ont lieu lors de la condensation de l'éthylènediamine avec l'acide adipique [27], représentée ci-dessous



Pendant la polycondensation du chlorure de benzyle la croissance de la macromolécule peut être arrêtée par formation en bouts de chaînes de groupements dihydroanthracènes [28]



c. Épuisement des monomères initiaux

L'épuisement au cours de la réaction de polyesterification des monomères initiaux ou des catalyseurs spécialement introduits constitue l'un des facteurs provoquant l'arrêt de croissance de la chaîne. Nous avons suivi l'influence de ce facteur sur l'exemple de la polycondensation de l'hexaméthylèneglycol avec l'acide sébacique [11].

L'étude de cette réaction a montré [que la croissance de la chaîne s'arrêtait au cours d'une étape donnée (qui coïncidait comme le montre la fig. 1 avec l'épuisement des monomères initiaux). Il suffit pourtant d'ajouter à la masse en réaction une faible quantité de glycol ou d'acide pour amorcer une nouvelle croissance de la chaîne (fig. 14).

On a constaté d'ailleurs que l'effet catalytique n'est produit que par faible addition de monomères (de 1 à 2%).

Des additions de quantités supérieures de monomères entraînent l'abaissement du poids moléculaire du polymère sous l'effet du rôle accru de la dégradation.

On pourra se rendre compte du caractère purement catalytique que jouent dans ce cas les monomères en constatant que l'addition de 0,5% d'acide sulfo-camphorique donne les mêmes résultats au point de vue de la croissance de la chaîne. Cependant, dans ce cas également on observe, quelque temps après, l'arrêt de la croissance de la chaîne, causé par l'évaporation ou l'entrée en combinaison du

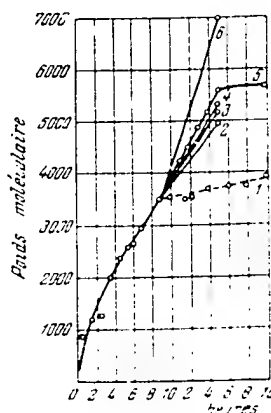


Fig. 14. Influence de différents additifs sur la croissance de la chaîne (ou sur les variations du poids moléculaire) d'un polyester. 1 - chauffage d'un polyester sans additif; 2 - addition de 1% d'hexanediol; 3 - addition de 5% de monomères initiaux; 4 - addition de 1% d'acide sébacique; 5 - addition de 1,5% de monomères initiaux; 6 - addition de 0,5% d'acide sulfo-camphorique.

monomère ou du catalyseur spécialement additionné. Il est évident que l'influence de ce facteur ne peut devenir notable que dans des réactions analogues aux réestérifications qui, de par leur nature, nécessitent un appoint de catalyseurs ou peuvent être catalysées par les monomères initiaux.

Résumant notre communication nous voudrions souligner que nos recherches permettent de comprendre les principales lois qui régissent la croissance de la macromolécule au cours de la polycondensation et déterminent la distribution du polymère formé d'après la taille des molécules ainsi que la grandeur limite de celles-ci.

BIBLIOGRAPHIE

1. V. V. Korchak, S. V. Vinogradova, Doklady Akademii Nauk SSSR 77, 277, 1951.
2. V. V. Korchak, I. A. Gribova, Doklady Akademii Nauk SSSR 82, 397, 1952.
3. P. Flory, Chem. Revs., 39, 137, 1946.
4. W. Carothers, J. Hill, J. Am. Chem. Soc., 54, 1557, 1932.
5. G. V. Schulz, Z. Phys. Chem., A 182, 127, 1938.
6. V. V. Korchak, V. A. Zamiatina, Izvestia Akademii Nauk SSSR otd. khim. nauk 609, 1945.
7. V. V. Korchak, V. V. Goloubev, otd. khim. nauk, 379 1948.
8. V. V. Korchak, S. V. Vinogradova, otd. khim. nauk, 756, 1951.
9. V. V. Korchak, S. V. Vinogradova, otd. khim. nauk, 334, 1951.
10. D. N. Koursanov, V. V. Korchak, S. V. Vinogradova, otd. khim. nauk, 140, 1953.
11. G. S. Pétrov, B. N. Roukovski, I. P. Lossev, Technologie des résines synthétiques et des matières plastiques, Ed. Chim. d'Etat, Moscou Léninegrad, 19, 1946. En russe.
12. G. S. Pétrov, Résines aminoplastiques, Ed. de l'Institut Mendéléev de Génie chimique, 1950. En russe.
13. V. V. Korchak, S. R. Rafikov, Journal Obshchei Khimii, 14, 947, 1944.
14. V. V. Korchak, G. N. Tchelnokova, G. J. Distler, Doklady Akademii Nauk SSSR, 82, 103, 1952.
15. V. V. Korchak, Recueil des Hauts-Polymères, Ed. Chim. d'Etat, Moscou Léninegrad, Nr. 19, 1950. En russe.

16. V. V. Korchak. Doklady Akademii Nauk SSSR, 64, 525, 1949.
17. S. R. Rafikov, V. V. Korchak, G. N. Tchelnuкова. Doklady Akademii Nauk SSSR, 57, 357, 1947.
18. V. V. Korchak. Ouspékhí Khimii, 21, 451, 1952.
19. A. A. Vanscheidt, A. G. Uenherg, V. S. Schifrina. Journal Obshchei Khimii, 12, 500, 1942.
20. V. V. Korchak, V. V. Goloubov. Izvestia Akademii Nauk SSSR, otd. khim. nauk, 885, 1946.
21. V. V. Korchak, E. A. Pójjiltzova. Izvestia Akademii Nauk SSSR, otd. khim. nauk, 412, 1950.
22. V. V. Korchak, G. S. Kolesnikov, A. V. Khar-tehevnikova. Doklady Akademii Nauk SSSR, 56, 169, 1947.
23. V. V. Korchak, S. R. Rafikov. Doklady Akademii Nauk SSSR, 48, 36, 1945.
24. V. A. Zamiatina, V. V. Korchak. Izvestia Akademii Nauk SSSR, otd. khim. nauk, 480, 1945.
25. V. V. Korchak, S. V. Rogojine. Doklady Akademii Nauk SSSR, 76, 539, 1951.
26. B. V. Maksorov. Problèmes des isolants dans l'électricité industrielle (Travaux du colloque sur les isolants électriques). Moscou-Leningrad, 128, 1930. En russe.
27. V. V. Korchak, S. R. Rafikov. Journal obshchei khimii, 14, 974, 1944.
28. V. V. Korchak, N. N. Lébédov, M. A. Zipperstein. Journal obshchei khimii, 19, 683, 1949.

Е. Д. КАВЕРЗНЕВА

ХИМИЯ
ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

E. D. KAVERZNIÉVA

LES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES
DE LA CELLULOSE SOUS L'ACTION
DES OXYDANTS

ХИМИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Советский Союз обладает обширными ресурсами целлюлозного сырья: значительная площадь страны покрыта лесными массивами, на юге страны преобладают различные виды посевов злаков и хлопка. Поэтому всестороннему научному изучению целлюлозы уделяется в Советском Союзе значительное внимание. Наряду с изучением физического состояния и физико-химических свойств целлюлозы одной из основных проблем этого исследования является изучение химических изменений ее под влиянием различных химических и физических воздействий и влияние влияния этих изменений на свойства целлюлозного волокна.

Особое место по значимости называемых изменений следует отнести окислительным превращениям целлюлозы, которые сопровождают большинство технологических процессов при переработке целлюлозного сырья. Хорошо известно, большое влияние на свойства высокомолекулярных веществ (каучук, синтетические пластмассы) имеют следы окислителей и в первую очередь кислорода воздуха. Целлюлоза как природное высокомолекулярное вещество не составляет исключение из этой закономерности. В настоящем докладе будут освещены окислительные химические превращения целлюлозы и влияние этих превращений на ее свойства по работам советских химиков за последние годы.

Наибольшее значение в качестве окислителей имеют в технологии целлюлозных материалов хлор и гипохлорит, с одной

сторон, и кислород воздуха в щелочной среде и перекиси, с другой. Под влиянием этих не специфических окислителей в реакции среды в целлюлозном волокне происходит ряд химических превращений, приводящих в конечном счете к волокну с измененными свойствами. В то время как действие специфических окислителей, вроде PbO_2 , ClO_2 и NO_2 , довольно хорошо изучено, химические процессы при окислении гипохлоритом и перекисью водорода еще недостаточно выяснены.

Строение гликозидного остатка в цепи макромолекулы целлюлозы допускает одновременное течение ряда окислительных реакций с образованием альдегидных, кетонных и карбоксильных групп:

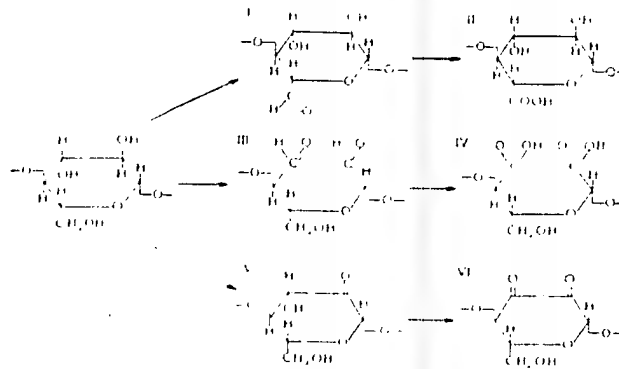


Рис. 1.

Наличие альдегидных и карбоксильных групп в окисцеллюлозах различного типа окисления в настоящее время твердо доказано. Образованию кетонных групп при окислении целлюлозы до сих пор уделялось незаслуженно мало внимания. Между тем эта реакция столь же вероятна, как и образование CHO - и COOH -групп, и должна приводить к моно- и дикетопроизводным типа V и VI.

Мысль о присутствии кетонных групп в окисцеллюлозах уже высказывалась неоднократно (А. М. Настюков, Штаудин-

тер [11]. В качестве гипотетического промежуточного соединения кетопроизводные входят в схему окислительного распада Шульца [2]. Некоторые косвенные доказательства в пользу наличия кетогрупп в оксидцеллюлозах мы находим у Гейгер и Кюнцлера [3] и Невеля [4]. На вероятное присутствие кетогрупп в продуктах окисления целлюлозы указывает и резко положительная диазореакция, отличная по своему характеру от диазореакции альдегидов, отмеченная при исследовании окисления целлюлозы в медноаммиачной среде В. И. Ивановым и Е. Д. Каверзневой [5].

Косвенным способом установления присутствия кетонных групп в оксидцеллюлозах является определение разницы между содержанием общих карбонильных групп по гидроксаминному методу и альдегидных — по йодометрическому или гаткому-либо другому методу. Такой подход к разрешению этой проблемы был намечен в работе Мизук и Нэвис [6]; этим же приемом широко пользовалась Е. Д. Каверзнева [7]. Однако прямых доказательств образования кетонных групп в оксидцеллюлозах до сих пор не было дано.

В настоящее время такое непосредственное доказательство получено Е. Д. Каверзневой [8] путем осуществления реакций, показанных в следующей схеме:

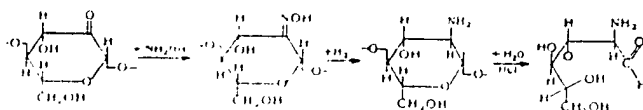


Рис. 2.

После конденсации оксидцеллюлоз, окисленных гипохлоритом натрия, с гидроксаминном, последующего восстановления продукта реакции металлическим калием в водной среде и гидролиза его соляной кислотой на холоду до мономеров в реакционном продукте были обнаружены по методу ван Слайка первичные аминные группы в количестве 25-30% от азота, присоединившегося при конденсации. Так как альдегидные группы были заранее удалены путем избирательного окисления их гипохлоритом натрия при pH = 9,3 до COOH, то окислы могли

возникнуть только за счет конденсации кетонных групп. Таким образом, образование первичных аминных групп при проведении реакций подтверждает наличие кетонных групп в оксигексозах.

Кетонные группы могут находиться в глюкозных остатках пептидной макромолекулы у второго и третьего углерода (I и II), при этом образуются α -оксикетонные группировки. Безусловно вероятно также наличие некоторого количества α -дикетонных групп (III):

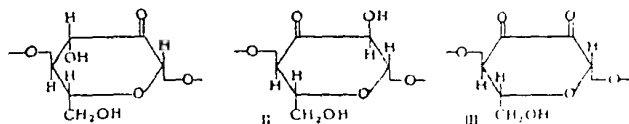


Рис. 3.

В случае нахождения кетонной группы у C₂ глюкозного остатка может по приведенной выше схеме образоваться глюколамин. Качественная реакция на глюколамин с ацетилацетоном [9] в продуктах гидролиза после восстановления была положительной.

Для дальнейшего подтверждения наличия α -оксикетонной группировки в оксигексозах Е. Д. Кавердиной [10] была использована способность этой группы переходить в сильно кислотную или в кислотную среду в эндохиальную форму:



Рис. 4.

Последняя группа дает ряд характерных реакций, в частности, она восстанавливается манганофосфоритовофремовую кислоту (реактив Бенедикта) с образованием синей окраски.

Перед проведением этой реакции альдегидные группы в препаратах оксигексоз были окислены гипохлоритом натрия, так как конечные оксигексидные группы также могут вы-

завать восстановление реактива. Для перевода оксикетонной группы в эндольную форму образец оксиделлюлозы (0,1 г) обрабатывают при нагревании до 60—80° в течение 1—2 мин. 1 мл 10% Na_2CO_3 и после охлаждения к нему добавляют 0,5 мл реактива и вода до определенного объема. При этом происходит синее окрашивание различной интенсивности. Многочисленными контрольными опытами на ряде альдегидов и кетонов было показано, что положительная реакция получается только при совместном присутствии в α -положении карбонильной и гидроксильной групп и что неизмененные целлюлозы этой реакции практически не дают (табл. 1).

Таблица 1

Реакция на эндольную группу в оксиделлюлозах

Препарат	α -гидрокси-кетонная группа, %	Результат реакции
Хлопок очищенный	0,04	0,03*
Сульфитная целлюлоза беловатая	0,04	—
Хлопок, окисленный гипохлоритом, pH=3	0,46	0,24
То же, после окисления альдегидных групп	0,51	—
Хлопок, окисленный гипохлоритом, pH=9	0,34	0,40
То же	1,20	0,64
Сульфитная целлюлоза, окисленная NO_2	1,23	0,50
Хлопок, окисленный медноаммиачным реактивом	0,74	0,14
Хлопок, окисленный H_2O_2	0,34	0,14
Хлопок, окисленный HNO_3 и ClO_2	—	—

* Содержание кетонных групп указано без поправки на лактонные группы.

Характерно, что переход в эндольную форму оксикетонных групп в оксиделлюлозах происходит лишь при pH выше

10,5. Поэтому оксикетонные группы не мешают педометрическому определению альдегидных групп, которое производится при $pH = 9,3$. Таким образом, присутствие в оксикетонных кетонных и специально оксикетонных групп получило экспериментальное подтверждение.

Работами Е. Д. Кавразовой, В. И. Иванова и А. С. Сасовой было, кроме того, показано [11, 12], что в оксикетонных могут находиться группировки углекислых эфиров и лактонные связи. Было установлено, что оксикетоннолы, окисленные гипохлоритом натрия в кислой или нейтральной средах, регулярно дают при определении урановых карбоксилатов более высокие значения, чем при определении общего содержания карбоксильных групп, что противоречит самому смыслу этих определений (табл. 2).

Таблица 2

Содержание общих и урановых СООН-групп в оксикетоннолах, окисленных гипохлоритом натрия

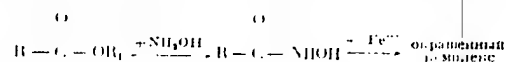
Условия окисления	СООН-группы на 100 г карбоксильных остатков		Разность
	по Сасовой	по методу де-Карби-Вайт-Робинсона с 12% HCl	
Кислая среда	0,42	0,76	$\pm 0,34$
То же	0,7	1,10	$\pm 0,40$
"	0,7	0,94	$\pm 0,24$
Нейтральная среда	0,64	0,83	$\pm 0,19$
То же	0,76	1,01	$\pm 0,25$
Щелочная среда	1,44	0,84	$\pm 0,60$
То же	1,47	0,71	$\pm 0,76$

Оксикетоннолы, окисленные перекисью водорода в нейтральной среде, также обнаруживают это несоответствие. При изучении оксикетоннолов, окисленных диоксидом азота, Кеннон и его сотрудники [13] столкнулись с таким же явлением. Причины его остались тогда неизменными, хотя эти авторы и высказывали ряд соображений по этому поводу. Согласно

исследованиям Е. Д. Каверзиной и других, это несоответствие в анализах вызывается двумя причинами: главной является частичный переход карбоксильных групп у шестого углеродного атома глюкозных остатков в лактонную замкнутую форму, второй причиной служит присутствие в некоторых оксидцеллюлозах группировок углекислых эфиров.

Лактонные группы в оксидцеллюлозах не могут реагировать с ацетатом кальция при определении общих карбоксильных групп, но они декарбоксилируются при кипячении с 12%-ной HCl; это приводит к кающемуся преобладанию урановых COOH-групп над общими. Карбонатные группы ведут себя также, т. е. они не определяются по кальцийацетатному методу, но выделяют CO₂ при кипячении с HCl. Однако из-за малого содержания последних в оксидцеллюлозах эти группировки не могут оказывать существенного влияния на определении урановых COOH-групп.

Присутствие сложноефирной или лактонной связи в оксидцеллюлозах можно продемонстрировать при помощи известной реакции на эту связь, состоящей в получении окрашенного комплекса гидроксисоединения с Fe⁺⁺⁺ по схеме:



При проведении этой реакции очищенный неизмененный целлюлоза не окрашивается, а оксидцеллюлозы, полученные в кислой среде или выдержанные после щелочного окисления в разбавленной кислоте, дают отчетливую окраску от светлорозового до кирпично-розового цвета.

Для проведения этой реакции образцы оксидцеллюлоз были обработаны 5%-ным водным раствором гидроксиламина — HCl, подщелоченным до pH 7,5–8, в течение 5 мин. при комнатной температуре. После промывки водой и 0,1%-ной HCl к препаратам в воде добавлено по несколько капель раствора хлорного железа, избыточно и через 1–3 мин. промыто водой. При слабокислой реакции раствора препараты оксидцеллюлоз принимают розовую окраску; избыток кислоты разрушает комплекс. При недостатке ее получают желто-бурые окраски за счет образования солей железа.

Таблица 3

Качественная реакция на сложноеэфирную связь в окислительной среде

№ п.п.	Препарат, исследован	Окислитель, %	Окраска при реакции
1	Окисленная пектиновая кислота	0,01	Окраски нет
2	Окисленная NaClO , pH $\approx 4,6$	0,16	Розоватая
3	То же, pH ≈ 7	0,21	"
4	То же, pH ≈ 11 , после обесцвечивания в HCl	0,33	Розовая
5	Окисленная NaClO , pH $\approx 9,5$, после обесцвечивания в HCl	1,20	Угнеторно-розовая
6	Окисленная H_2O_2 , pH $\approx 4,6$	0,34	Розовая
7	Окисленная HNO_3	—	Окраски нет
8	Окисленная NO_2	< 1	Темно-розовая
9	Окисленная O_3 в метанаминном растворе	0,73	Розовая
10	Препарат № 4 после обработки 0,05 н. NaOH	—	Окраски нет

Характерно, что реакции не получается, если окислительную среду обработать разбавленным 0,05 н. NaOH при 20°. Если же, наоборот, поддерживать окисленную в щелочной среде окислительную среду, не дающую реакции на лактонную связь в разбавленной кислоте, то она начинает давать положительную гидролизную реакцию.

Столь легкое образование и омыление сложноеэфирных групп дает право предполагать, что эти группы образуются за счет внутримолекулярного замыкания COOH группы соседнего углеродного атома на OH -группу у C_4 с образованием лактона.

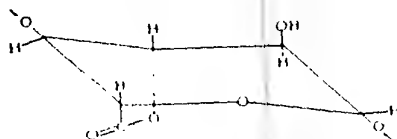


Рис. 1

Как показали специальные исследования Е. Д. Каверзиной и А. С. Сидорова [12] окисляя, при определении карбоксильных

группы с гидроксилами по методу Милука и Парриса [6] лактонные группы, несмотря на слабощелочную среду (pH 5), также вступают в конденсацию с гидроксилами, и благодаря этому результаты определения карбоксильных групп по этому методу получаются преувеличенными. Естественным следствием из этой реакции является присутствие значительных количеств аммиака в продуктах гидролиза окисмированной и восстановленной по описанной выше схеме оксидеолозы. Количество его для разных препаратов и для разных способов восстановления колебалось от 20—40% от веса азота, вступившего в конденсацию.

Наиболее вероятными источниками его могут быть гидроксамовые кислоты, образовавшиеся при взаимодействии гидроксилами с лактонными группами. Дальнейшее превращение их в процессе восстановления и гидролиза приводит к выделению аммиака по схеме:

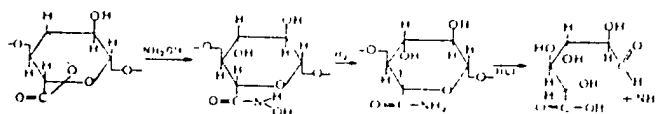


Рис. 6

В щелочной среде лактонные связи распадаются чрезвычайно легко. Соответственно, они не могут образоваться при окислении в щелочных условиях. Вполне логично, что в оксидеолозах щелочного гипохлоритного или перекисного окисления, где происходит интенсивный окислительный распад пирановых колец глюкозных остатков, никогда не наблюдается преобладания уроновых карбоксилон над нейронами из-за процесса лактонизации.

Группировки углеводных эфиров встречаются в оксидеолозах только при окислении в кислой или в нейтральной среде. Возможность их образования при окислении пектинов была в свое время высказана Штаудингером [14] в связи с гипотезой о строении так называемых порочных пектинов, но в дальнейшем отвергнута. Нائими учеными получены

результаты, которые трудно интерпретировать иначе, как проявление свойств углеродных группировок в окислительных условиях. Число этих группировок крайне мало, но может быть установлено вполне отчетливо благодаря очень чувствительному микроанализу определения CO_2 , разработанному А. С. Саловой [15].

При наличии в оксиметаллозах группировок углеродных эфиров можно ожидать отщепления CO_2 в очень мягких условиях сжигания разбавленной щелочью на холоду. Другие какие-либо группировки, например дикетонная, в этих условиях еще не распадаются. Оказалось, что после 1 часа пребывания в 0,025 н. NaOH из оксиметаллозов, окисленных NaClO в слабощелочной среде, отщепляются небольшие количества CO_2 . Щелочная целлюлоза и целлюлоза, окисленная в щелочной среде, CO_2 практически не выделяют. Во всех анализах по определению углеродных группировок параллельно с опытом определений в строго идентичных условиях выделение CO_2 в другом опыте, и соответствующая поправка вносилась в результаты определений.

Таблица 4

Выделение CO_2 из оксиметаллозов после обработки их 0,025 н. NaOH на холоду

Препарат	CO_2 , %	CO_2 в анализах на 100 г исходных остатков
Окисленный лаконосовый целлюлоза	0,012	0,025
	0,010	
	0,0	
Окисление NaClO в щелочной среде	0,017	0,010
	0,030	
	0,048	
Окисление NaClO в нейтральной среде	0,009	0,000
	0,021	
Окисление NaClO в щелочной среде	0,010	0,018
	0,001	

Образование группировок углекислых эфиров при окислении целлюлозы, вероятно, происходит через первичную стадию кетонной группы по схеме:

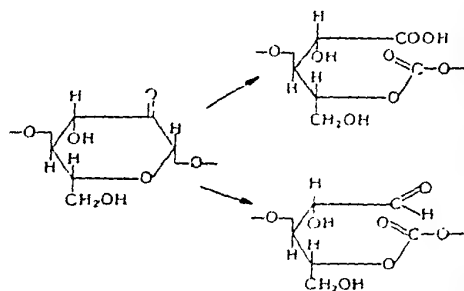


Рис. 7.

Несмотря на малое содержание, эти группы имеют большое значение для свойств целлюлозы, так как являются наиболее «слабыми» местами в цепи макромолекулы.

Образование описанных выше кетонных, оксикетонных и лактонных групп было показано на примере окисления целлюлозы гипохлоритом и перекисью водорода. Последний окислитель может служить характерным представителем перекисных окислителей, в том числе и кислорода воздуха. Было изучено не только количественное содержание отдельных функциональных групп по мере окисления, но и сделана попытка определить положение этих групп в сложном остатке окисленной целлюлозы.

Параллельное определение общих и уроновых карбоксильных групп дало возможность учитывать интенсивность окислительных процессов, идущих по месту углеродному атому, с одной стороны, и суммарно по перемещению углероду на конце цепи с разрывом пиранового цикла, с другой. Определение количества альдегидных групп, которые при окислении ClO_2 или NaJO превращаются в уроновые карбоксильные, дало указание

на присутствие альдегидных групп у шестого углеродного атома.

В результате систематического исследования хода окислительных процессов при окислении пептидола гидрохлоритом натрия при разных pH среды Е. Д. Каверзиной, В. Н. Ивановым и А. С. Саловой [16] была составлена общая схема протекающих окислительных процессов. Скорость одновременно протекающих окислительных реакций зависит от pH среды и приводит к образованию различных по свойствам окислительных продуктов.

В кислой среде (pH = 3—5) параллельно одновременно протекают две основные реакции: 1) окисление первичной OH-группы у C_6 до альдегидной и далее до карбоксильной группы; 2) образование α -оксикетона и дальнейшее окисление с разрывом пиранового кольца и образованием углекислого эфира. Последняя группировка очень нестойка.

Образующаяся при окислении в кислой среде окислительная группа обладает восстановительными свойствами (альдегидные группы у C_1 и C_6 , α -оксикетонные группы), легко деполимеризуется в щелочной среде благодаря омылению остатков углекислых эфиров и цепи и энolisации альдегидных и кетонных групп.

При окислении в нейтральной среде характер процесса такой же, как в кислой. В щелочной среде окисление начинается с тех же двух реакций — образования альдегидных и кетонных групп, но дальнейшее его развитие происходит иначе. Стадия I протекает очень быстро, и альдегидные группы у C_6 не накапливаются, а переходят в урсонные карбоксилы (II). Во второй реакции образовавшийся монокетон (III) изомеризуется в эндиол (V) и окисляется дальше с разрывом пиранового кольца и образованием двух пептидных COOH-групп.

В составе окисленной в щелочной среде пептидола нет углекислых эфиров и мало альдегидных групп. Первые, в случае их образования, омыляются щелочной средой, которые быстро окисляются в карбоксилы. Зато высоко содержание пептидных карбоксилатов за счет разрыва кетонных и дикетонных групп. Под влиянием кислой среды часть карбоксилатов образует лактонные связи.

При окислении перекисью водорода была отмечена еще одна реакция, которую не удалось установить при гипохлоритном окислении, а именно: окисление гликольной группы у $C_2 - C_3$ до двух альдегидов с разрывом пиранового кольца [17].

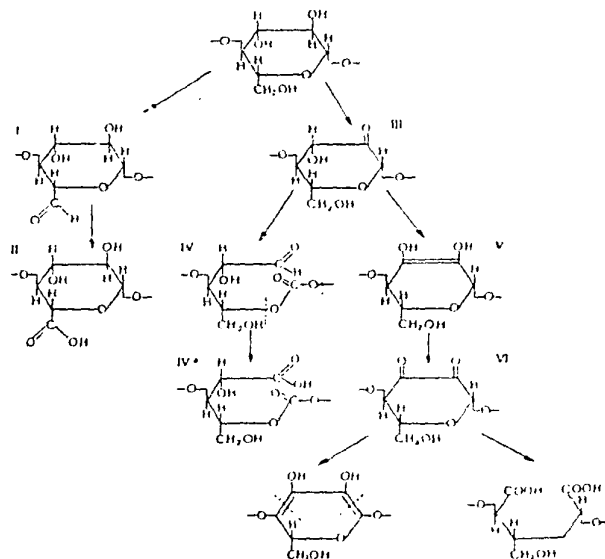


Рис. 8.

Такой тип окисления под влиянием перекиси водорода известен для низкомолекулярных гликолей [18]. Указание на аналогичную реакцию при окислении пептидов можно получить из того факта, что число альдегидных групп, которые при окислении $NaIO$ или ClO_2 превращаются в карбоновые кислоты, больше одной на одну макромолекулу в среднем, т. е. слишком велико, чтобы разместиться на концах цепей. Избыточное число

этих альдегидных групп может находиться только по месту разрыва пиранового кольца у C_2 или C_3 .

Таблица 5
Положение альдегидных групп и окисляемость
при окислении перекисью водорода

рН при окислении	Степень по- лимеризации	Содержится в среднем на одну макромолекулу		
		СНО-групп	СНО у C_2	СНО концевых и у C_2 и C_3
4,6	270	2,1	0,42	1,67
4,6	244	1,5	0,13	1,37
7	680	2,9	0,07	2,83
7	330	1,97	0,10	1,87

Диальдегидные группировки в составе оксидцеллозы, окисленных H_2O_2 в кислой и нейтральной средах, являются дополнительным фактором, снижающим их устойчивость в щелочной среде.

Разумеется, что представленная схема окислительных процессов целлюлозы является лишь первым приближенным отображением действительности и нуждается в дальнейшем уточнении и кинетической обработке. Однако каждая стадия описанного процесса обоснована экспериментальными фактами, и в этом значение данной схемы.

В какой мере и в каких условиях та или иная функциональная группа, возникающая в целлюлозе под влиянием окисления, изменяет природные свойства целлюлозы — это вопрос очень большой и сложный. Хорошо известно суммарное проявление этого влияния в смысле снижения вязкости растворов и механической крепости окисленной целлюлозы.

Работами О. П. Головой и В. П. Иванова [19] было с большой тщательностью показано, что распад целлюлозы в щелочной среде вызывается окислительными процессами. Для разрыва цепи макромолекулы и для снижения вязкости растворов высокомолекулярных целлюлоз достаточно ничтожных, по условиям химическими методами следов кислорода. Такие сле-

ды остаются абсорбированными волокнами целлюлозы при ее растворении в медноаммиачном растворе даже при наибольшей очистке всей системы от кислорода. Следующая таблица 6 иллюстрирует это положение.

Таблица 6
Изменение коэффициента полимеризации целлюлозы в зависимости от числа молекул кислорода в реакционном объеме

№ опыта	Величина остаточного давления в мм Нг в реакционном сосуде	Число молекул кислорода в газовой фазе реакционного пространства	Коэффициент полимеризации целлюлозы
1	$1,71 \cdot 10^{-6}$ (среда азота)	$3,57 \cdot 10^7$	9500—9800
2	$1,38 \cdot 10^{-4}$ (среда воздуха)	$3,57 \cdot 10^{14}$	2000—2600
3	4,27 "	$3,5 \cdot 10^{13}$	1500—1700
4	700 "	$4,8 \cdot 10^{20}$	50—60

Из таблицы следует, что при содержании в реакционном сосуде всего $3,57 \cdot 10^{14}$ молекул кислорода ($0,019 \cdot 10^{-3}$ мг) молекулярный вес хлопковой целлюлозы падает при растворении в медноаммиачном растворе в 4 раза (с 9500—9800 до 2000—2600).

Когда в медноаммиачный раствор были введены легко окисляющиеся вещества, как глюкоза, целлабиоза, бензальдегид, то падение вязкости целлюлозы в этих растворах на время почти прекратилось. Исходная вязкость также оказалась несколько выше, чем при растворении в чистом реактиве Шнейпера. Задерживающее влияние на распад оказывали также конифериловый спирт, кониферин и выделенные из медноаммиачного раствора продукты распада целлюлозы, обладающие восстановительными свойствами (рис. 9 и 10).

Следовательно, присутствие в растворе ингибиторов окисления тормозит распад целлюлозы и повышает устойчивость макромолекулы к окислительным процессам [20].

В более ранних работах О. Н. Головой [21] было отмечено замедление окислительной деполимеризации целлюлозы, содержащей повышенное количество лигнина. На основании изложенных фактов О. Н. Голова и В. И. Иванов высказывают

предположение, что и в природе образование целлюлозы и лигнина являются сопряженными процессами, в которых защитными средствами при образовании целлюлозы могут явиться ее неустойчивые, образующие лигнин вещества, например конифериловый спирт и простейшие углеводы. Можно предположить, что уже сформировавшаяся молекула древесной целлюлозы защищается сопутствующим ей лигнином.

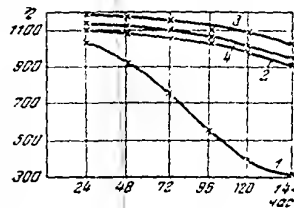


Рис. 9. Изменение вязкости медноаммиачного раствора целлюлозы при введении в него легко окисляющихся веществ.

1 - целлюлоза; 2 - целлюлоза + гидрохинон; 3 - целлюлоза + пеллагонин; 4 - целлюлоза + бензальдегид; 5 - целлюлоза + бензальдегид.

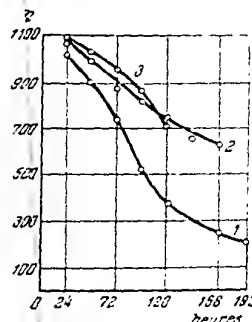


Рис. 10. Изменение вязкости медноаммиачного раствора целлюлозы при введении в него легко окисляющихся веществ.

1 - целлюлоза; 2 - целлюлоза + конифериловый спирт; 3 - целлюлоза + пеллагонин; 4 - целлюлоза + бензальдегид; 5 - целлюлоза + бензальдегид.

Основной причиной снижения вязкости при окислении целлюлозы в щелочной среде являются альдегидные и кетонные группы. Тесная зависимость между падением щелочестойкости и наличием альдегидных групп отмечалась уже давно. В 1944 г. В. П. Иванов и Е. Д. Каверзине дали схему [22] предполагаемого распада целлюлозы под влиянием окислительных альдегидных групп в щелочной среде. Не так давно дальнейшее развитие эта точка зрения получила в работе Хаскина и Хоггеда [23]. Окислительные оксикетонные группы в оксидцеллюлозах под влиянием щелочной среды, установившая Е. Д.

Каверзаевой, несомненно, является также одним из факторов, способствующих распаду оксидцеллюлоз.

Стабилизация оксидцеллюлоз периодатного окисления, достигнутая Риве [24] путем окисления альдегидных групп до COOH -групп, вполне укладывается в рамки этих представлений. Такого же эффекта стабилизации добились А. Г. Януиская, Н. Н. Шорыгина и В. А. Роговин [25] путем перевода оксидцеллюлоз периодатного окисления в полные ацетаты при обработке их метиловым спиртом. Некоторые результаты более поздних работ Риве [26] по стабилизации окисленного хлопкового волокна при помощи ClO_2 и диазометана, не получившие до сих пор объяснения, становятся вполне понятными с точки зрения развиваемых у нас представлений. Риве отмечает, что оксидцеллюлоза периодатного окисления, содержащая только альдегидные группы, хорошо стабилизируется ClO_2 , а в оксидцеллюлозах, окисленных NaClO в нейтральной среде, ClO_2 не вызывает заметной стабилизации; зато вполне эффективен диазометан. Эти результаты являются подтверждением того, что при гипохлоритном окислении в целлюлозе кроме альдегидных групп возникают кетонные; последние, так же как и альдегидные, вызывают падение щелочестойкости, но не окисляются хлоритом. Поэтому после обработки хлоритом стабилизации не происходит. Для стабилизации такой оксидцеллюлозы надо блокировать кетонные группы: это достигается при действии диазометана.

Влияние окисления на повышение щелочестойкости и прочности целлюлозных материалов является наиболее известным, но далеко не единственным проявлением химически измененного состояния окисленной макромолекулы целлюлозы. Крупные изменения вносит окисление целлюлозы в свойства получаемых из нее эфиров. В. А. Роговиным, Н. Н. Шорыгиной и сотрудниками [27] были изучены свойства эфиров окисленных целлюлоз.

Чтобы выявить отдельно влияние как COOH -, так и C=O -групп, а также значение топомеханического фактора положения этих групп в молекуле целлюлозы, эти авторы изучили свойства эфиров целлюлоз, окисленных специфическими окислителями. С одной стороны, была получена путем окисления

HIO_4 окислитель целлюлозы, условно называемая «диальдегидцеллюлозой» [25], и путем дальнейшего окисления альдегидных групп в ней при помощи хлорита — «дикарбоксилцеллюлозой»; с другой стороны, используя в качестве окислителя диоксид азота, были получены препараты, обозначенные условно как «монокарбоксилцеллюлоза» [28].

Здесь интересно отметить, что при ацетилировании диальдегидцеллюлозы кроме ацетилирования ОН-групп идет также ацетилирование альдегидных групп с одновременным образованием внутренних полуацеталей по схеме:

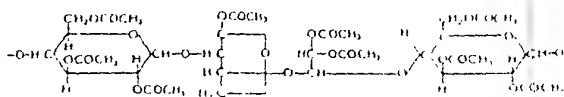


Рис. 11.

Иначе трудно объяснить, что несмотря на падение содержания ОН-групп по мере окисления целлюлозы подной кислотой, число ацетильных групп после ацетилирования окисленных препаратов почти не изменяется.

Таблица 7

Ацетилирование диальдегидцеллюлозы

Препарат	Количество CHIO на 100 глюкозных остатков	Содержание ацетильных групп после ацетилирования, %		Растворимость в $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, %
Исход.	—	62,5	62,3	100
После окисления HIO_4				
Преп. № 1	9,7	61,4	62,1	100
Преп. № 2	18,1	60,4	61,9	96,8
Преп. № 3	71,5	53,0	61,7	36,1
Преп. № 4	150	40,2	5,1*	0

* При глубоко окисленных препаратах реакция проходит в гетерогенной смеси и потому столь медленно, что за установленный срок ацетилирования в молекулу вступили всего 5,1% ацетильных групп. (Условия ацетилирования: уксусный ангидрид — уксусная кислота 1:1; H_2SO_4 — 17% веса целлюлозы; модуль 1:7,5; 7 час. при 30°).

Образование внутреннего ацетата наблюдалось упомянутыми выше авторами и при других реакциях диальдегидцеллюлозы, а именно: при ее обработке метиловым спиртом с соляной кислотой (частично, наряду с образованием ацетата с метиловым спиртом) и при обработке диоксаном с соляной кислотой, когда образование другого ацетата кроме внутреннего не могло иметь места. В последнем случае также приходило исчезновение свободных альдегидных групп, что вряд ли может получить иное объяснение кроме внутренней ацетализации.

Для сложных эфиров, полученных из диальдегидцеллюлозы, характерно понижение их растворимости в обычных принятых для них растворителях. Так, например, указанные выше ацетаты диальдегидцеллюлозы при содержании 75 альдегидных групп (при 200 возможных) дали снижение растворимости в 3 раза.

При исследовании монокарбоксил- и дикарбоксилцеллюлоз были сделаны аналогичные наблюдения: по мере углубления окислительных изменений в оксидцеллюлозах растворимость полученных из них эфиров снижается. Этот факт был отмечен еще Давидсоном [29] при исследовании азотнокислых эфиров диальдегидцеллюлозы. При исследовании уксуснокислых эфиров различных оксидцеллюлоз З. А. Роговиним и сотрудниками [27] были получены результаты, просуммированные в следующей табл. 8.

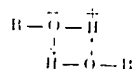
Таблица 8
Растворимость ацетатов целлюлозы и ее производных

Препарат	Состав препарата на 100 глюкозных остатков			Состав и свойства ацетатов	
	ОН	COOH	CHO	% ацети- льных групп	Раствори- мость в CH ₂ Cl ₂ , %
Целлюлоза очищенная	300	—	—	62,3	100
Монокарбоксилцеллюлоза	285	15	—	56,8	48,2
Дикарбоксилцеллюлоза	290	10	—	61,3	100
То же	266	34	—	55,4	96,3
Диальдегидцеллюлоза	290,3	—	9,7	62,1	100
То же	263	—	37,0	62,5	60,8

21* 323

Если не касаться свойств растворителя, то основными факторами, определяющими растворимость целлюлозы и ее производных, являются, как известно: 1) степень полимеризации; 2) межмолекулярные связи, образующиеся за счет активных групп макромолекул, и, в частности, водородные связи; 3) поперечные химические связи между макромолекулами.

Работами В. И. Никитина [30] и других по инфракрасным спектрам целлюлозы было показано, что в твердой целлюлозе полностью отсутствуют свободные OH-группы. Вместо спектра этих групп появляется спектр «возмущенных» OH-групп, связанных между собой водородной связью



Наиболее вероятной причиной падения растворимости эфиров при окислении исходных целлюлоз авторы указанных выше работ считают третий из названных факторов, т. е. образование химических связей за счет карбоксильных и альдегидных групп, с одной стороны, и гидроксильных групп, с другой. Для подтверждения своей точки зрения они приводят следующие данные: при обработке эфиров диалдегидцеллюлозы разбавленной (0,2—1%) H_2SO_4 при повышенной температуре в течение 1—3 час. можно значительно повысить растворимость, очевидно, за счет расщепления межмолекулярных ичестальных мостиков. Азотнокислый эфир монокарбоксилцеллюлозы с содержанием 31,3 COOH-группы на 100 глюкозных остатков и с 11,5% азота растворился в ацетоне всего на 13,2%; тот же препарат монокарбоксилцеллюлозы после частичной этерификации карбоксильных групп дал азотнокислый эфир с растворимостью в 96,5%. Такой факт легче всего объяснить тем, что благодаря этерификации карбоксильных групп была устранена возможность образования межмолекулярных мостиков при последующем получении азотнокислого эфира.

Вероятность образования межмолекулярных связей зависит от пространственного расположения функциональных групп в глюкозном остатке макромолекул и от расположения самих

молекул друг относительно друга. Карбоксильная группа, расположенная у шестого углеродного атома, вызывает очень резкое снижение растворимости эфиров, в то время как СООН-группы у второго и третьего углерода глюкозных остатков начинают оказывать такое действие лишь при высоком содержании их в препарате.

Ярким проявлением влияния положения функциональных групп в глюкозных остатках является отмеченная в работе З. А. Роговина, Л. П. Кондрачук и Р. А. Малахова [28] резкая разница в устойчивости монокарбоксил- и дикарбоксил-целлюлоз к нагреванию в воде (табл. 9).

Таблица 9

Устойчивость различных окисцеллюлоз при нагревании в воде

Препарат	СООН, %	Крепость, кг		%, падении крепости	Внешний вид после обра- ботки
		до обра- ботки в до-п	после обработки		
Хлопчатобумажная ткань					
Окислена NO_2 . . .	2,8	17,0	0	100	Порошок
Окислена HNO_3 и ClO_2 . . .	2,75	24,3	21,8	10	Прочная ткань
Окислена NaClO . . .	1,3	10,0	6,0	50	Ткань

В этой серии опытов при равном абсолютном содержании СООН-группы разница в их положении ведет к коренному отличию в отношении этих карбоксилцеллюлоз к нагреванию в воде. Здесь следует, однако, сделать одно замечание. Окисление целлюлозы диоксидом азота, впервые осуществленное Н. П. Шорягиным и О. В. Хант [31] в 1937 г. и затем обстоятельно изученное Уиру и Кенноном [13] в 1942 г., было сначала воспринято как специфическое окисление по первичной гидроксильной группе. Однако сейчас уже накопилось достаточное число фактов, говорящих против специфического действия этого окислителя на целлюлозу в тех условиях, в которых обычно проводится эта реакция. В частности, Невель [4] на основании изучения свойств этого типа окисцеллюлоз высказал предположение об образовании дикетонных групп при

действию NO_2 на целлюлозу, а Е. Д. Каверзиева [10] показала вероятность нахождения оксикетонных групп после окисления двуокисью азота на основании положительной реакции на альдольную группировку в этих оксичеселлюлозах. Поэтому легкий распад при нагревании в воде монокарбоксичеселлюлоз зависит по всей видимости не только от накопления в них карбоксильных групп в специфическом положении у C_6 , но и от наличия других неустойчивых в этих условиях групп.

Можно привести еще ряд других примеров влияния появления новых функциональных групп на химические свойства оксичеселлюлоз и их производных. Так, например, в работах В. И. Иванова, Е. Д. Каверзиевой и З. И. Кузнецовой [32] были отмечены существенные отличия в свойствах оксичеселлюлоз, окисленных перекисью водорода и гипохлоритом. Первой причиной этих отличий является наличие в оксичеселлюлозах перекисного окисления альдегидных групп у C_2 и C_3 , которых нет в оксичеселлюлозах гипохлоритного окисления.

В настоящем коротком обзоре изложена лишь общая далеко не полная картина химических изменений, которые происходят в целлюлозу при различных окислительных воздействиях на нее. Высокомолекулярное состояние и многофункциональное химическое строение целлюлозы допускают течение огромного числа реакций при ее окислении и в то же время дают возможность самого широкого изменения ее свойств. Изяснение этих реакций и создание новых полезных свойств у производных целлюлозы является задачей будущих исследований химиков, работающих в области химии целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Насонов, Ber., 34, 719, 1901; H. Staudinger, A. W. Schön, J. prakt. Chem., 155, 1, 177, 1950.
2. G. V. Schulz Ber., 80, 335, 1947.
3. E. Geiger, P. Kunzler, Helv. chim. Acta, 28, 283, 1945; P. Müller, Helv., 29, 131, 1946.
4. T. P. Neville, J. text. Inst., 42, т. 51-129, 1951.
5. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзиева, Изв. АН СССР, ОХИ, 48, 492, 1945.

6. B. Meesook, C. B. Purves, Paper Trade J., 46, 26, 1953; 423, 35, 1946.
7. Е. Д. Каверанева, Докл. АН СССР, 68, 865, 1949.
8. Е. Д. Каверанева, Докл. АН СССР, 78, 581, 1951.
9. N. Miller, J. Biol. Chem., 42, 564, 1901.
10. Е. Д. Каверанева, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 791, 1951.
11. Е. Д. Каверанева, В. Н. Иванов, А. С. Салова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 185, 1952.
12. Е. Д. Каверанева, А. С. Салова, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 782, 1951.
13. C. Urrut, W. Kenyon, J. Am. Chem. Soc., 69, 347, 355, 1947; 70, 2700, 1948.
14. H. Staudinger, Ber., 72, 1709, 1939.
15. А. С. Салова, Изв. АН СССР, химии, 4, 354, 1949.
16. Е. Д. Каверанева, В. Н. Иванов, А. С. Салова, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 751, 1951.
17. В. Н. Иванов, Е. Д. Каверанева, В. Н. Кузнецова, Докл. АН СССР, 86, 301, 1952.
18. W. Waters, Nature, 158, 380, 1946.
19. О. Н. Голова, В. Н. Иванов, О молекулярном весе целлюлозы, 1949.
20. О. Н. Голова, В. Н. Иванов, Н. Н. Никольская, Докл. АН СССР, 58, 599, 1947.
21. О. Н. Голова, Бум. пром., № 5-6, 1950.
22. В. Н. Иванов, Е. Д. Каверанева, Усп. химии, 13, 281, 1944; Докл. АН СССР, 48, 430, 1954.
23. J. F. Haskins, M. J. Hogsd, J. org. Chem., 15, 1264, 1950.
24. H. Reeves, Ind. Eng. Chem., 35, 1281, 1943.
25. А. Г. Ишуневский, Н. Н. Шорыгина, З. А. Роговни, Изв. прикл. химии, 22, 865, 1949.
26. H. Reeves, J. Jung, Text. Res. J., 21, 22, 1951.
27. З. А. Роговни, Н. Н. Шорыгина, А. Г. Ишуневский, М. Г. Трейвас, Изв. прикл. химии, 22, 857, 1949.
28. З. А. Роговни, Л. Н. Кондратьев, Р. А. Малахов, Изв. прикл. химии, 23, 418, 1950.
29. G. Davidson, J. Text. Inst., 34, т. 81, 1941.
30. В. Н. Ишуневский, Изв. прикл. химии, 23, 7, 776, 1950.
31. Н. Н. Шорыгина, О. В. Хавт, Изв. общ. химии, 7, 488, 1937.
32. В. Н. Иванов, Е. Д. Каверанева, В. Н. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 373, 1953.

LES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DE LA CELLULOSE SOUS L'ACTION DES OXYDANTS

L'Union Soviétique est abondamment pourvue en matières premières cellulosiques : une partie considérable de son territoire est couverte de massifs forestiers, dans le sud des plaines il y a d'immenses emblavures et plantations de coton. Cela explique pourquoi on attache en U. R. S. S. une importance considérable à l'étude scientifique de la cellulose sous tous les aspects.

L'un des problèmes fondamentaux de ces recherches (parallèlement à deux autres : l'étude de l'état physique et des propriétés physico-chimiques de la cellulose) est celui des transformations chimiques de cette substance sous l'effet de divers agents physiques et chimiques ; il s'agit aussi d'élucider l'influence de ces transformations sur les propriétés de la fibre cellulosique.

Une place particulièrement importante, au point de vue des modifications provoquées, doit revenir aux transformations de la cellulose sous l'attaque des oxydants. Ces transformations accompagnent, en effet, la plupart des opérations industrielles au cours du traitement des matières premières cellulosiques. On connaît bien la forte influence qu'exercent sur les propriétés des macromolécules telles que le caoutchouc et les matières plastiques de synthèse d'infimes traces d'oxydants et, en premier lieu, d'oxygène atmosphérique. La cellulose, macromolécule naturelle, ne fait pas exception à cette règle. Dans la présente communication nous exposerons les transformations de la cellulose sous l'effet des oxydants, ainsi que l'influence de ces trans-

formations sur ses propriétés, d'après les travaux des chimistes soviétiques exécutés au cours de ces dernières années.

Les principaux oxydants de la technologie des matériaux celluloseux sont le chlore et l'hypochlorite, d'une part; les peroxydes, ainsi que l'oxygène de l'air en milieu alcalin, de l'autre. Sous l'action de ces oxydants non spécifiques et de la réaction du milieu la fibre de cellulose subit une série de transformations chimiques conduisant, en fin de compte, à une fibre aux propriétés

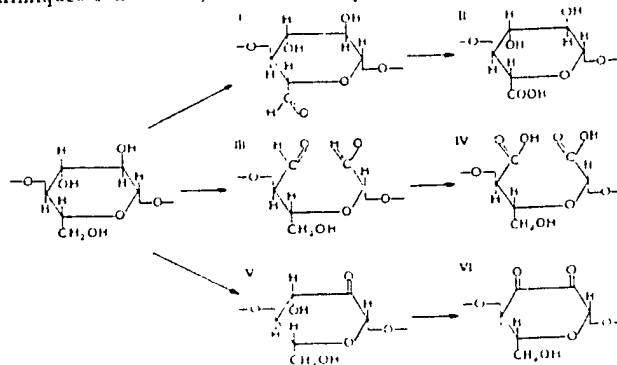


Fig. 1.

tés modifiées. Mais si l'action des oxydants spécifiques tels que JO_2H , ClO_2 et NO_2 a été étudiée assez complètement, les processus chimiques qui interviennent lors de l'oxydation par l'hypochlorite et l'eau oxygénée n'ont pas encore été suffisamment précisés.

La structure du reste glucose dans la chaîne de la macromolécule de cellulose admet l'intervention simultanée d'un certain nombre de réactions d'oxydation accompagnées par l'apparition de groupes cétones, aldéhydes et carboxyles.

La présence de groupements aldéhydiques et carboxyliques dans les oxycelluloses obtenues par divers types d'oxydations est actuellement démontrée d'une manière tout à fait certaine. La formation des groupes cétoniques au cours de l'oxydation de

la cellulose n'a attiré jusqu'à présent qu'une attention peu marquée des chercheurs. Or, cette réaction est aussi probable que celle de la formation des groupes CHO et COOH et doit conduire à des dérivés mono- et dicétoniques des types V et VI.

La possibilité d'existence de groupes cétones dans les oxycelluloses a déjà été signalée maintes fois (cf. A. M. Nastukov, Standinger [1]).

Les dérivés cétoniques entrent à titre de composés intermédiaires hypothétiques dans le schéma de l'oxydation destructive de Schulz [2]. Nous trouvons quelques preuves indirectes confirmant l'existence de groupes cétoniques dans les oxycelluloses chez Geiger et Künzler [3] ainsi que chez Nevell [4].

Quelques indices sur l'existence probable des groupements cétoniques dans les produits d'oxydation de la cellulose sont fournis également par le test nettement positif avec les diazoïques, dont le caractère diffère de celui qu'on observe avec les aldéhydes. Cette circonstance a été notée dans l'étude sur l'oxydation de la cellulose en milieu cupro-ammoniacal par V. I. Ivanov et E. D. Kaverznéva [5]. Un moyen indirect servant à établir l'existence de groupes cétoniques dans les oxycelluloses revient à déterminer la différence entre la teneur totale en groupes carbonyles par la méthode à l'hydroxylamine et celle des groupes aldéhydes par la méthode iodométrique (ou bien par toute autre méthode). Cette façon d'aborder le problème a été esquissée dans le travail de Meesook et Purves [6]. La même méthode a été largement utilisée par E. D. Kaverznéva [7]. Toutefois on manquait jusqu'à présent de preuves directes capables de démontrer la formation de groupes cétoniques dans les oxycelluloses.

Une démonstration directe en est maintenant fournie par E. D. Kaverznéva [8], qui a effectué les transformations suivantes :



Fig. 2.

Après condensation avec l'hydroxylamine des oxycelluloses obtenues par attaque à l'hypochlorite de sodium, après réduction

subéquente du produit résultant par le calcium métallique en milieu aqueux et son hydrolyse à froid par l'acide chlorhydrique jusqu'au stade des monomères, nous avons pu y découvrir par la méthode de van Slyke des groupes d'amines primaires dont la teneur atteint 25 à 30% de l'azote combiné au cours de la condensation. Etant donné que les groupes aldéhydes avaient été préalablement éliminés par oxydation sélective à l'hypodite de sodium ($\text{pH} = 9,3$) jusqu'au stade de COOH les oximes n'ont pu se former que par l'effet de condensation des groupes cétoniques. Ainsi, la formation au cours des réactions réalisées des groupes d'amines primaires confirme la présence de groupements cétoniques dans les oxycelluloses.

Les groupes cétoniques peuvent se trouver dans les restes glucosiques de la macromolécule de cellulose en position 2 ou 3 (I et II); ce fait va de paire avec la formation de groupements α -hydroxycétones. L'existence d'un certain nombre de groupes α -dicétoniques (III) est fort probable également:

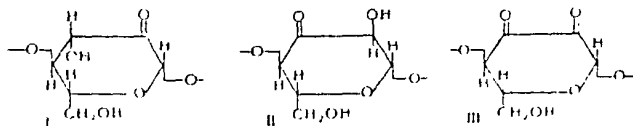


Fig. 3.

Dans le cas où un groupe cétonique viendrait à se trouver au niveau de C_2 du reste glucosique, il pourrait d'après le schéma cité, se former une glucosamine. Le test avec l'acétylacétone sur la présence de la glucosamine [9] dans les produits d'hydrolyse après réduction avait conduit à un résultat positif.

Pour confirmer encore la présence du groupement α -hydroxycétonique dans les oxycelluloses E. D. Kaverznéva [10] a utilisé la propriété de ce groupe de passer en forme endiol dans les milieux fortement alcalins ou acides:



Fig. 4.

Ce dernier groupe donne plusieurs réactions caractéristiques. Il réduit, en particulier, avec formation d'une coloration bleue, l'acide arséno-phosphotungstique (réactif de Bénédict).

Avant d'effectuer cette réaction, les groupes aldéhydiques dans les préparations d'oxycelluloses avaient été oxydés à l'hypoite de sodium, car ces groupes situés en fin de chaîne sont également capables de réduire le réactif. Pour faire passer le groupe hydroxycétone sous la forme endiol on chauffe pendant 1 à 2 minutes à 60-80° C un échantillon d'oxycellulose (0,1 g) en le traitant par 1 ml de solution de CO_3Na_2 à 10%. Après refroidissement on y ajoute 0,5 ml de réactif ainsi que de l'eau pour compléter jusqu'à un volume déterminé. On observe alors une coloration bleue plus ou moins intense. De nombreux essais sur plusieurs aldéhydes et cétones ont permis d'établir que le test ne réussissait qu'aux cas où dans la position α du groupe carbonyle se trouvait un hydroxyle. Les celluloses qui n'ont pas subi de modifications sont pratiquement insensibles à ce test.

Tableau 1

Test sur la présence du groupe endiol dans les oxycelluloses

Préparation	COOH, %	Groupes cétoniques %	Résultats du test
Coton purifié	0,01	0,03*	Pas de coloration
Cellulose sulfite blanche	0,01		Traces de coloration
Coton oxydé par l'hypo-chlorite, à pHe 3	0,46	0,21	Solution bleue bleue foncée
Id., après oxydation des groupes aldéhydiques . .	0,51	--	Solution bleu foncé
Coton oxydé par l'hypo-chlorite, à pHe 9	0,31	0,40	Solution bleu azurée
Id.	1,20	0,64	Solution bleue
Cellulose sulfite, oxydée par NO_2	1,23	0,56	Solution bleue
Coton oxydé par le réactif cupro ammoniacal	0,71	0,11	Solution bleue
Coton oxydé par H_2O_2 . .	0,71	0,11	Solution bleu azurée
Coton oxydé par J_2H et ClO_2		0	Pas de coloration

* La teneur en groupes cétoniques est indiquée sans correction relative aux groupes lactones.

Il est remarquable que dans les oxycelluloses l'isomérisation des groupes hydroxycétones en endiols n'intervient que pour des valeurs de pH supérieures à 10,5. Il s'ensuit que les groupes hydroxycétoniques n'empêchent pas le dosage par l'iode des groupes aldéhydes qui s'opère pour un pH = 9,3.

Ainsi, la présence dans les oxycelluloses de groupes cétones et, spécialement, de groupes hydroxycétones, a été confirmée expérimentalement.

Les recherches de E. D. Kaverznéva, V. I. Ivanov et A. S. Savelova ont démontré de plus [11, 12] que les oxycelluloses pouvaient comporter des groupements d'esters carboniques ainsi que des liaisons lactoniques.

Il a été établi que les oxycelluloses oxydées par l'hypochlorite de sodium en milieux acides ou neutres donnaient constamment, lors du dosage des carboxyles uroniques, des valeurs pécchant par excès par rapport à celles que fournit le dosage de la teneur totale en groupes carboxyliques, en contradiction avec le sens même de ces dosages.

Tableau 2

Teneur totale en groupes COOH et teneur en COOH uroniques dans les oxycelluloses oxydées par l'hypochlorite de sodium

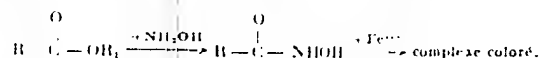
Condition d'oxydation	Teneur en groupes COOH sur 100 restes glucosiques		Différence
	par la méthode à l'acétate de calcium	par la méthode de décarboxylation avec CH ₃ à 12%	
Milieu acide	0,42	0,76	- 0,34
Id.	0,7	1,10	- 0,53
"	0,74	1,04	- 0,38
Milieu neutre	0,61	0,83	- 0,22
Id.	0,76	1,01	- 0,25
Milieu alcalin	1,44	0,83	+ 0,66
Id.	1,47	0,71	+ 0,78

On observe des divergences analogues chez les oxycelluloses oxydées en milieu neutre par l'eau oxygénée. En étudiant les oxycelluloses oxydées par NO₂, Kenyon et ses collaborateurs

[13] avaient observé ces mêmes faits. Les raisons en étaient alors restées obscures, bien que ces auteurs aient formulé des conjectures à ce sujet. Des recherches de E. D. Kaverznév et autres il ressort que les divergences entre les résultats d'analyse seraient dues à deux causes. La raison essentielle réside dans la transformation partielle des groupes carboxyles en position 6 des restes glucosiques en groupe lactonique. La seconde raison est la présence dans certaines oxycelluloses de groupes d'esters carboniques.

Les groupes lactones des celluloses sont incapables de réagir avec l'acétate de calcium lors du dosage total des groupes carboxyliques. Ils se décarboxylent cependant lorsqu'on les porte à ébullition avec du CHH à 12%. Cette circonstance entraîne une prépondérance apparente des groupes COOH uroniques par rapport aux groupes COOH généraux. Les groupes d'ester carbonique se comportent d'une manière identique: ils ne se laissent pas doser par la méthode à l'acétate de calcium, mais émettent du CO₂ lorsqu'on les porte à ébullition en présence de CHH. Par suite de leur faible teneur dans les oxycelluloses, ces groupements ne peuvent cependant exercer une influence marquée sur le dosage des groupes COOH uroniques.

L'existence d'une liaison estérique ou lactonique dans les celluloses peut être démontrée à l'aide d'un test bien connu et caractéristique consistant à obtenir un complexe coloré d'acides hydroxamiques avec Fe⁺⁺⁺ d'après le schéma suivant :



La cellulose purifiée et chimiquement intacte ne donne avec ces réactifs aucune coloration tandis que les oxycelluloses, obtenues, en milieu acide ou abandonnées après oxydation en milieu alcalin, dans une solution étendue d'acide, donnent des colorations nettes variant du rose clair au rose-brûlé.

Pour mener à bien cette réaction on a traité pendant 15 minutes à la température ordinaire des échantillons d'oxycellulose par une solution aqueuse de NH₂OH-CHH, dont le pH a été porté à la valeur 7,5-8 par addition de solution de soude. Après lavage à l'eau et avec une solution diluée de CHH (0,1%)

Tableau 3

Test sur la présence de la liaison ester dans les oxycelluloses

N° de la préparation	Désignation de la préparation cellulosique	COOH, %	Coloration après test
1	Cellulose purifiée	0,03	Pas de coloration
2	Cellulose oxydée par ClONa, pH=4,6	0,16	Rosâtre
3	Id., pH=7	0,21	Id.
4	Id., pH=11 après élimination des cendres dans CHH	0,41	Rose
5	Cellulose oxydée par ClONa, pH=9,5 après élimination des cendres dans CHH	1,20	Rose sale
6	Cellulose oxydée par H ₂ O ₂	0,34	Rose
7	Cellulose oxydée par IO ₄ H	-	Pas de coloration
8	Cellulose oxydée par NO ₂	1	Rose foncé
9	Cellulose oxydée par O ₃ en solution cupro ammoniacale	0,71	Rose
10	Prep. N 4, après traitement par solution 0,05 N de NaOH	-	Pas de coloration

on a ajouté en milieux aqueux, à chacune des préparations, quelques gouttes d'une solution de chlorure ferrique. On a agité le tout et lavé pendant 1 à 3 minutes à l'eau. Dans le cas d'une réaction faiblement acide, les préparations oxycellulosiques prennent une teinte rose; un excès d'acide détruit le complexe. En cas de manque d'acide on obtient des teintes jaunes-brunâtres dues à la formation de sels de fer.

Fait caractéristique: ce test ne réussit pas si l'on traite l'oxycellulose à 20 par une solution de NaOH 0,05 N. Si au contraire, on fait tremper dans une solution étendue d'acide une oxycellulose oxydée en milieu alcalin qui ne donnait pas auparavant de test positif, cette oxycellulose commence à donner une réaction hydroxamique positive, révélant la présence de liaisons lactoniques.

Une formation et une saponification aussi faciles des groupes estériques laisse supposer qu'ils sont formés par cyclisation

intramoléculaire du groupe —COOH en position 6 sur le groupe OH de C4 avec formation d'une γ -lactone.

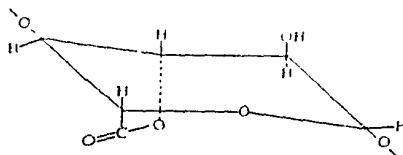


Fig. 5.

Comme l'ont démontré les expériences spécialement effectuées par E. D. Kaverznéva et A. S. Salova [12] les groupes lactones se condensent avec l'hydroxylamine au cours du dosage des groupes carbonyles par la méthode de Meesook et Purves [6] malgré la réaction faiblement acide de la solution. Il s'ensuit une erreur par excès dans les résultats du dosage des groupes carbonyles par cette méthode.

Une conséquence qui découle naturellement de cette réaction est la présence de quantités considérables d'ammoniaque dans les produits d'hydrolyse de l'oxycellulose oximée et réduit selon le schéma indiqué plus haut. La quantité d'ammoniaque variait d'après les diverses préparations et les méthodes de réduction de 20 à 40% de l'azote global entré en condensation.

Les sources les plus probables de cette ammoniaque seraient des acides hydroxamiques formés par interaction de l'hydroxylamine avec les groupes lactones. Leur transformation en cours de réduction et d'hydrolyse entraîne un dégagement d'ammoniaque d'après le schéma suivant:

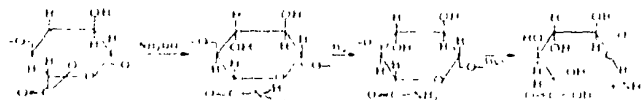


Fig. 6.

En milieu alcalin les liaisons lactoniques se scindent très facilement. Il s'ensuit qu'elles ne peuvent se former par oxyda-

tion à la réaction alcaline. Il est donc tout à fait logique que chez les oxycelluloses obtenues par oxydation en milieu alcalin avec l'eau oxygénée ou l'hypochlorite, où intervient une scission oxydative intense des noyaux pyraniques des restes de glucose, on n'observe jamais de prépondérance des carboxyles uroniques par rapport aux carboxyles non uroniques, due à des phénomènes de lactonisation.

Les groupements d'esters carboniques ne se rencontrent dans les oxycelluloses qu'en cas d'oxydation en milieu neutre ou acide. La possibilité de leur formation au cours de l'oxydation des celluloses a été notée par Standinger [14] dans son hypothèse sur la structure des celluloses dites «viciées» (Fehlerhaft).

On a obtenu des résultats qu'il serait difficile de considérer autrement que comme une manifestation des propriétés des groupements d'esters carboniques dans les celluloses oxydées. La teneur de ces groupements est très faible, mais elle peut être dosée nettement grâce à une méthode très sensible de microdosage de CO_2 élaborée par Salova [15].

Dans le cas où des groupements d'esters carboniques existaient dans les oxycelluloses on pourrait s'attendre à une libération facile de CO_2 dans des conditions très douces de saponification (à froid, par action de solutions alcalines étendues). Les autres groupements (par exemple, dicétoniques) ne se dédoublent pas encore dans ces conditions. Il s'est trouvé qu'après une heure de présence dans une solution 0,025 N de NaOH les oxycelluloses oxydées par ClONa en milieu faiblement acide, ont émis de faibles quantités de CO_2 . La cellulose initiale et la cellulose oxydée en milieu alcalin n'émettent pratiquement pas de CO_2 . Dans tous les dosages des groupements d'esters carboniques on mesurait parallèlement dans des essais à blanc (menés dans des conditions rigoureusement identiques), le dégagement de CO_2 et l'on corrigeait en conséquence les résultats obtenus.

La formation de groupements d'esters carboniques au cours de l'oxydation des celluloses intervient, probablement, par le stade primaire d'un groupe cétonique d'après le schéma de la fig. 7.

Malgré leur faible teneur ces groupes exercent une forte influence sur les propriétés de la cellulose, car se sont les plus «faibles» maillons de la chaîne de la macromolécule.

Tableau 4

Emission de CO₂ par l'oxycellulose dans une solution 0,025 N de NaOH

Préparation	% de CO ₂	CO ₂ en équiva- lents sur 100 restes glucosiques
Cellulose de coton purifiée	0,012 0,010 0,00	0,025
Oxydation par ClONa en milieu acide	0,047	
	0,039	
Oxydation par ClONa en milieu neutre	0,048	0,160
	0,009	
	0,024	
Oxydation par ClONa en milieu alcalin	0,010	0,000
	0,001	

La formation des groupes cétones, hydroxycétones et lactones, décrite ci-dessus, a été étudiée sur l'exemple de l'oxydation des

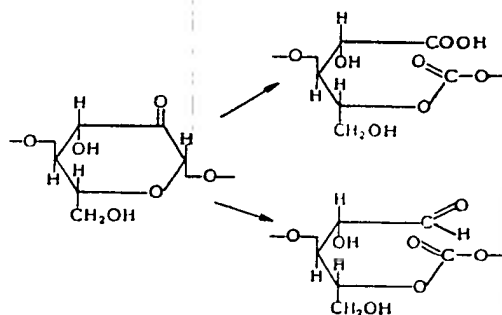


Fig. 7.

celluloses par l'hypochlorite et l'eau oxygénée. Cette dernière peut être considérée comme un représentant caractéristique des oxydants peroxydés, y compris l'oxygène de l'air. On ne s'est pas borné à l'étude quantitative de la teneur des différents groupes fonctionnels au cours de l'oxydation, mais on a tenté de dé-

terminer encore la position de ces groupes dans le reste glucosique de la cellulose oxydée.

Le dosage parallèle des groupes carboxyliques totaux et uroniques a permis d'évaluer d'une part l'intensité des processus d'oxydation au sixième atome de carbone et, d'autre part, l'intensité globale de ces phénomènes au premier atome de carbone dans le chaînon terminal de la macromolécule et des processus oxydatifs intervenant avec rupture du cycle pyranique.

Le dosage des groupes aldéhydes qui se transforment au cours de l'oxydation par ClO_2 ou JONa en carboxyles uroniques dénote la présence de groupes aldéhydiques en position 6.

L'étude systématique de la marche de l'oxydation de la cellulose par l'hypochlorite de sodium, exécutée pour différents pH du milieu par E. D. Kaverznéva, V. S. Ivanov et A. S. Salova [16] a permis de dresser un schéma général des processus d'oxydation.

La vitesse des réactions d'oxydation simultanées dépend du pH du milieu et mène à la formation d'oxycelluloses de différentes propriétés.

En milieu acide ($\text{pH} = 3-5$) on constate deux réactions concomitantes et parallèles.

1° Oxydation du groupe primaire OH au niveau de C_6 jusqu'au stade aldéhyde et carboxyle ensuite;

2° formation d'une α -hydroxycétone avec oxydation ultérieure, scission du noyau pyranique et formation d'ester carbonique. Ce dernier groupement est très instable.

L'oxycellulose qui se forme par oxydation en milieu acide possède des propriétés réductrices (groupes aldéhydes en position C_1 et C_6 , groupes α -hydroxycétones). Elle se dépolymérise facilement en milieu alcalin grâce à la saponification des résidus d'esters carboniques et à l'énolisation des groupes aldéhydiques et cétoniques.

L'oxydation en milieu neutre évolue de la même manière qu'en solution acide.

En milieu alcalin l'oxydation débute par les mêmes réactions citées: formation de groupes aldéhydes et cétones. Ultérieurement, ces réactions évoluent d'une manière différente. L'étape 1 se déroule très rapidement et au lieu d'accumulation de groupes

aldéhydiques en position 6, ces derniers se transforment en carboxyles uroniques (II). Au cours de la deuxième réaction la monocétone formée (III) se transforme par isomérisation en endiol (V) et continue à s'oxyder avec rupture du noyau pyranique et formation de deux fonctions COOH non uroniques.

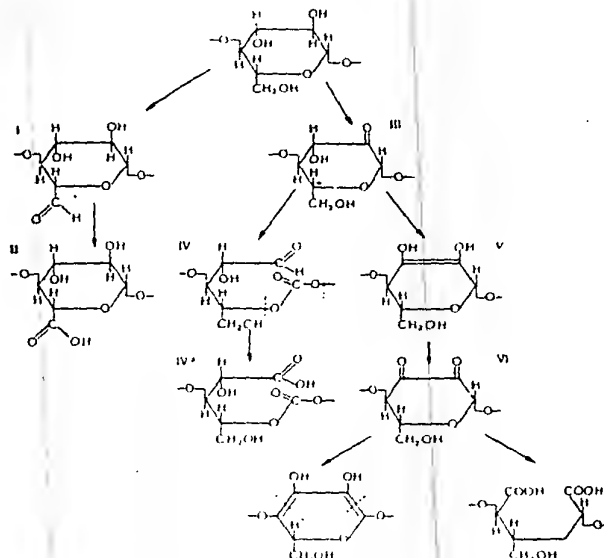


Fig. 8. Schéma de la dégradation oxydative de la cellulose

La cellulose oxydée en milieu alcalin ne contient pas d'esters carboniques et contient peu de groupes aldéhydes. Les premiers, lorsqu'ils se forment, sont saponifiés en milieu alcalin. Les seconds sont rapidement oxydés en carboxyles. On constate, par contre, une haute teneur en carboxyles non uroniques formés par scission du noyau pyranique au niveau des fonctions cétoniques

et dicétoniques. Une partie des carboxyles forme sous l'influence du milieu acide des liaisons lactoniques.

Au cours d'oxydation par l'eau oxygénée, on a noté une réaction qu'il n'a pas été possible de découvrir dans les essais avec l'hypochlorite: c'est l'oxydation du groupe glycol C_2-C_3 et formation de deux groupes aldéhydes avec scission du noyau pyranique [17].

Ce type d'oxydation par l'eau oxygénée est connu pour les glycols inférieurs [18]. On peut obtenir l'indication d'une réaction analogue au cours de l'oxydation de la cellulose en partant du fait que le nombre des groupes aldéhydes qui se transforment en carboxyles non uroniques au cours de l'oxydation par JO_2Na ou ClO_2 dépassent en moyenne une unité par macromolécule. Le nombre de ces groupes est donc trop grand pour pouvoir être placé aux extrémités des chaînes. L'excédent de ces groupements aldéhydes ne peut se trouver qu'à l'endroit de la rupture du noyau pyranique entre C_2 et C_3 .

Tableau 5

Position des groupes aldéhydes dans les oxycelluloses au cours de l'oxydation par l'eau oxygénée

pH au cours de l'oxydation	Degré de polymérisation	Teneur moyenne par macromolécule		
		fonction CHO	CHO en position 6	CHO en fin de chaîne et en position 2 et 3
4,6	250	2,1	0,42	1,97
4,6	244	1,5	0,13	1,37
7	680	2,9	0,07	2,83
7	340	1,97	0,10	1,87

Les groupements dialdéhydes dans les oxycelluloses obtenues par oxydation avec H_2O_2 en milieux neutres et acides constituent un facteur complémentaire abaissant la stabilité des macromolécules dans les solutions alcalines.

Certes, le schéma proposé des processus d'oxydation de la cellulose ne constitue qu'une première approximation, il demande à être précisé et reconsidéré au point de vue cinétique. Cependant, chaque étape du processus qui vient d'être décrit repose sur

des faits expérimentaux et c'est ce qui constitue la valeur du schéma.

Quant à savoir dans quelle mesure et sous quelles conditions un groupement fonctionnel formé par l'oxydation dans la molécule de cellulose change les propriétés de celle-ci est un problème très vaste et très ardu. On ne connaît bien que les manifestations globales de cet effet au point de vue de la réduction de la viscosité des solutions et de la ténacité de la cellulose oxydée.

O. P. Golova et V. I. Ivanov [12] ont scrupuleusement démontré que la dégradation de la cellulose en milieu alcalin est provoquée par des phénomènes d'oxydation. Pour la dégradation de la chaîne des macromolécules et l'abaissement de la viscosité des solutions de celluloses macromoléculaires il suffit de traces infimes d'oxygène, imperceptibles pour les méthodes chimiques ordinaires. De telles traces restent absorbées par les fibres de cellulose lors de la dissolution de celle-ci dans la solution cupro-ammoniacale, même dans les cas où le système entier est libéré au plus haut degré d'oxygène. Ces faits peuvent être illustrés par le tableau suivant:

Tableau 6

Variation du degré de polymérisation de la cellulose en fonction du nombre de molécules d'oxygène dans le volume réactionnel

Numéros des expériences	Valeur de la pression résiduelle dans le volume réactionnel, mm de Hg	Nombre de molécules de O_2 dans la phase gazeuse du volume réactionnel	Degré de polymérisation de la cellulose
1	$1,71 \cdot 10^{-6}$ (milieu azote)	$3,57 \cdot 10^7$	9500—9800
2	$1,38 \cdot 10^{-6}$ (milieu air)	$3,57 \cdot 10^{14}$	2000—2600
3	4,27 "	$3,5 \cdot 10^{15}$	1500—1700
4	760 "	$4,8 \cdot 10^{20}$	50—60

Il résulte de ce tableau que lorsque le volume réactionnel ne contient que $3,57 \cdot 10^{14}$ molécules d'oxygène ($0,019 \cdot 10^{-3}$ mg) le poids moléculaire de la cellulose de coton tombe, au cours de la dissolution dans une solution cupro-ammoniacale, dans le rapport de 4 à 1 (de 9500—9800 à 2000—2600).

Si l'on dissout dans la solution cupro-ammoniacale des corps facilement oxydables tels que la glucose, la cellobiose, l'aldéhyde benzoïque, la chute de la viscosité dans ces solutions est temporairement arrêtée. La viscosité initiale est, elle aussi, quelque peu supérieure à celle qu'on obtient par dissolution dans la liqueur de Schweitzer. La dégradation est également inhibée par l'alcool conférylique, par la conférine et les produits réducteurs

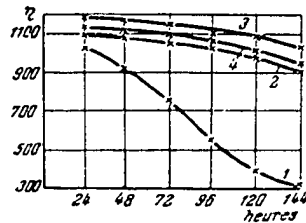


Fig. 9. Variation de viscosité de la solution cupro-ammoniacale de cellulose après admixtion de corps facilement oxydables.

1 - cellulose; 2 - cellulose + glucose; 3 - cellulose + cellobiose; 4 - cellulose + aldéhyde benzoïque

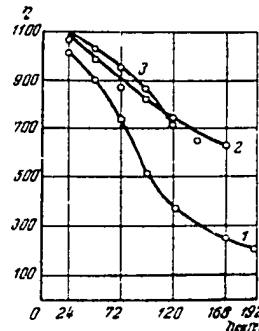


Fig. 10. Variation de viscosité de la solution cupro-ammoniacale de cellulose après admixtion de corps facilement oxydables.

1 - cellulose; 2 - cellulose + conférine; 3 - cellulose + alcool conférylique

de dégradation de la cellulose récupérés de la solution cupro-ammoniacale (fig. 9 et 10).

Il en découle que la présence d'antioxydants inhibe la dégradation de la cellulose et augmente la stabilité de la macromolécule à l'égard des phénomènes d'oxydation [20].

Les travaux de O. P. Golova ont permis de noter des phénomènes d'inhibition dans l'oxydation dépolymérisante de la cellulose qui contenait une proportion élevée de lignine [21].

Ces faits ont conduit O. P. Golova et V. I. Ivanov à supposer que dans la nature, la formation de la lignine et de la cellulose

sont des processus conjugués au cours desquels le rôle protecteur, pendant la formation de la cellulose, pourrait bien être joué par des corps instables lignificateurs, à savoir, l'alcool coniférylique et les glucides inférieurs. On peut supposer de même que la molécule de cellulose synthétisée au sein du bois est protégée par la lignine connexe.

La cause principale de la chute de viscosité au cours de l'oxydation de la cellulose en milieu alcalin est la formation de groupes aldéhydes et cétones. Une liaison étroite entre la baisse de la résistance aux alcalis et la présence des groupes aldéhydiques est connue de longue date. En 1944 V. I. Ivanov et E. D. Kaverznéva ont proposé un schéma [22] de désintégration de la cellulose sous l'influence des groupes aldéhydiques en milieu alcalin. Assez récemment cette manière de voir a été développée dans la communication de Haskins et de Hogsed [23]. L'isomérisation des fonctions hydroxycétones dans les oxycelluloses en milieu alcalin, établie par E. D. Kaverznéva, est indubitablement l'un des facteurs qui favorise aussi la dégradation des oxycelluloses.

La stabilisation des oxycelluloses oxydées par les périodates obtenue par Reeves [24], grâce à l'oxydation des groupes aldéhydes jusqu'au stade COOH, cadre parfaitement avec ces représentations. Le même effet stabilisateur a été obtenu par A. G. Yachounskaïa, N. N. Choruiguina et L. A. Rogovine [25] par transformation au moyen d'alcool méthylique des oxycelluloses oxydées par périodates en acétals complets.

Plusieurs résultats dans les travaux plus récents de Reeves [26] sur la stabilisation à l'aide de ClO_2 et de diazométhane de la fibre oxydée de coton, qui n'ont pas été expliqués jusqu'à présent, deviennent tout à fait clairs à la lumière de nos représentations.

Reeves note que l'oxycellulose obtenue par oxydation à l'acide périodique et ne contenant que des groupes aldéhydiques est stabilisée avec succès par l'action de ClO_2 , alors que ce dernier n'entraîne pas de stabilisation notable chez les oxycelluloses oxydées en milieu neutre par ClONa . Par contre, le diazométhane est très efficace en ce cas. Ces résultats confirment qu'au cours de l'oxydation à l'hypochlorite il se forme dans la cellulose, outre les groupes aldéhydes, des fonctions cétones. Ces dernières, aussi bien que les groupes aldéhydiques, réduisent la stabilité à l'action

III

sont des processus conjugués au cours desquels le rôle protecteur, pendant la formation de la cellulose, pourrait bien être joué par des corps instables lignificateurs, à savoir, l'alcool coniférylique et les glucides inférieurs. On peut supposer de même que la molécule de cellulose synthétisée au sein du bois est protégée par la lignine connexe.

La cause principale de la chute de viscosité au cours de l'oxydation de la cellulose en milieu alcalin est la formation de groupes aldéhydes et cétones. Une liaison étroite entre la baisse de la résistance aux alcalis et la présence des groupes aldéhydiques est connue de longue date. En 1944 V. I. Ivanov et E. D. Kaverznéva ont proposé un schéma [22] de désintégration de la cellulose sous l'influence des groupes aldéhydiques en milieu alcalin. Assez récemment cette manière de voir a été développée dans la communication de Haskins et de Hogsed [23]. L'isomérisation des fonctions hydroxycétones dans les oxycelluloses en milieu alcalin, établie par E. D. Kaverznéva, est indubitablement l'un des facteurs qui favorise aussi la dégradation des oxycelluloses.

La stabilisation des oxycelluloses oxydées par les périodates obtenue par Reeves [24], grâce à l'oxydation des groupes aldéhydes jusqu'au stade COOH , cadre parfaitement avec ces représentations. Le même effet stabilisateur a été obtenu par A. G. Yachounskaïa, N. N. Chorouguina et L. A. Rogovine [25] par transformation au moyen d'alcool méthylique des oxycelluloses oxydées par périodates en acétals complets.

Plusieurs résultats dans les travaux plus récents de Reeves [26] sur la stabilisation à l'aide de ClO_2 et de diazométhane de la fibre oxydée de coton, qui n'ont pas été expliqués jusqu'à présent, deviennent tout à fait clairs à la lumière de nos représentations.

Reeves note que l'oxycellulose obtenue par oxydation à l'acide périodique et ne contenant que des groupes aldéhydiques est stabilisée avec succès par l'action de ClO_2 , alors que ce dernier n'entraîne pas de stabilisation notable chez les oxycelluloses oxydées en milieu neutre par ClONa . Par contre, le diazométhane est très efficace en ce cas. Ces résultats confirment qu'au cours de l'oxydation à l'hypochlorite il se forme dans la cellulose, outre les groupes aldéhydes, des fonctions cétones. Ces dernières, aussi bien que les groupes aldéhydiques, réduisent la stabilité à l'action

des alcalis, mais ne sont pas oxydées par le chlorite ce qui explique l'absence d'un effet stabilisateur après traitement par cet oxydant. Pour stabiliser pareille oxycellulose il faut bloquer les groupes cétoniques, ce que l'on obtient par l'action du diazométhane.

L'influence de l'oxydation sur la baisse de la ténacité et de la stabilité à l'égard des bases des matériaux celluloses est la manifestation la plus connue, mais loin d'être unique, du changement d'état chimique de la macromolécule oxydée de cellulose. L'oxydation de celle-ci modifie sensiblement les propriétés des esters. L. A. Rogovine, N. N. Choruiguina et leurs collaborateurs ont étudié les propriétés des esters des celluloses oxydées [72].

Pour mettre en évidence, séparément, l'influence des groupes COOH et CHO, ainsi que l'importance du facteur topochimique relatif à la position de ces groupes dans la molécule de la cellulose, ces auteurs ont étudié les propriétés des esters des celluloses obtenues par l'action d'oxydants spécifiques. D'une part, ils ont préparé par oxydation avec JO_3H une oxycellulose qu'ils ont nommée conventionnellement «dialdéhydecellulose» (25). En poussant l'oxydation des groupes aldéhydes de ce composé, à l'aide du chlorite, ces auteurs sont arrivés à la «dicarboxylcellulose»; utilisant d'autre part, comme oxydant le bioxyde d'azote, ils ont obtenu des corps désignés conventionnellement comme «monocarboxylcellulose» [28]. Il est intéressant de noter à ce propos que pendant l'acétylation de la «dialdéhydecellulose» on assiste à l'acétylation des groupes aldéhydes avec formation simultanée de semi-acétals cycliques d'après le schéma de la fig. 11.

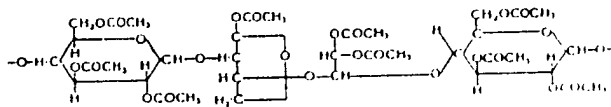


Fig. 11.

Il serait autrement difficile d'expliquer pourquoi, malgré la diminution de la teneur en groupes OH au cours de l'oxydation de la cellulose par l'acide périodique, le nombre des groupes acétylés après acétylation des produits oxydés reste pratiquement inchangé.

Tableau 7

Acétylation des dialdéhydecélluloses

Préparation	Nombre de fonctions CHO sur 100 restes glucosiques	Teneur en groupes acétyles après acétylation		Solubilité dans CH_2Cl_2 %
		Calculé, %	Trouvé, %	
Lintier	—	62,5	62,3	100
Après oxydation par IO_4H :				
Préparation n° 1 . .	9,7	61,4	62,1	100
» n° 2 . .	18,1	60,4	61,9	96,8
» n° 3 . .	74,4	53,0	61,7	56,1
» n° 4 . .	150	40,2	5,1*	0

* Dans le cas des «dialdéhydecélluloses» soumises à une oxydation très poussée, la réaction procède en milieu hétérogène. Sa vitesse est si faible qu'au cours de la période fixée d'acétylation, il n'est entré dans la molécule que 5,1% de groupes acétyles (conditions d'acétylation: rapport anhydride acétique — acide acétique 1:1; SO_4H_2 —17% du poids de la cellulose, module 1: 7,5; durée—7h à 30°C).

Les auteurs cités ont également observé la formation d'acétals internes au cours d'autres réactions de la «dialdéhydecéllulose»: notamment, pendant son traitement à l'alcool méthylique avec acide chlorhydrique (partiellement, de pair à la formation d'acétal avec l'alcool méthylique) et même en opérant par le dioxanne-CH₂ lorsqu'il ne pouvait en résulter qu'un acétal interne. Dans ce dernier cas on constatait aussi la disparition des groupes aldéhydes libres, fait qu'il est probablement impossible d'expliquer autrement que par acétalisation interne.

Les esters obtenus à partir de la «dialdéhydecéllulose» sont caractérisés par leur solubilité réduite dans les solvants usuels. Ainsi, chez les acétates des «dialdéhydecélluloses» indiquées ci-dessus et contenant 75 groupes aldéhydes (contre 200 fonctions aldéhydes possibles) la solubilité était passée à 1/3.

L'étude des «monocarboxyl — et dicarboxylcélluloses» a conduit à des observations analogues: à mesure de l'approfondisse-

ment des transformations oxydatives on assistait à la baisse de la solubilité des esters dérivés des oxycelluloses. Ce phénomène a déjà été observé par Davidson [29] au cours de ses études sur les esters nitrés de la «dialdéhydecellulose». Les recherches sur les esters acétiques de diverses oxycelluloses par Z. A. Rogovine et ses collaborateurs [27] ont conduit à des résultats résumés dans le tableau suivant:

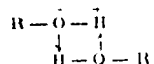
Tableau 8

Solubilité des acétates de cellulose et de ses dérivés

Préparation	Composition des préparations (sur 100 restes glucosiques)			Composition et propriété des acétates	
	OH	COOH	CHO	% des groupes acétylés	Solubilité dans CH ₂ Cl ₂ %
Cellulose purifiée . . .	300	—	—	62,3	100
«Monocarboxylcellulose»	285	15	—	56,8	18,2
«Dicarboxylcellulose»	290	10	—	61,3	100
Id.	263	34	—	55,4	96,3
«Dialdéhydecellulose»	290,3	—	9,7	62,4	100,0
Id.	263	—	37,0	62,5	60,8

En mettant à part les propriétés du solvant, les principaux facteurs qui déterminent la solubilité de la cellulose et de ses dérivés seront: 1° leur degré de polymérisation; 2° les liaisons intermoléculaires formées par les groupes actifs des macromolécules, et notamment, les liaisons hydrogène; 3° les liens chimiques transversaux entre les macromolécules.

Les travaux de V. Nikitine [30] et autres dans le domaine des spectres infra-rouges de la cellulose ont montré que la cellulose solide ne contient pas de groupes OH libres. Au lieu du spectre de ces groupes il apparaît un spectre de fonctions OH «perturbées» par une liaison hydrogène:



Les auteurs des travaux cités estiment que la cause la plus probable de la réduction de la solubilité des esters dérivés des

ment des transformations oxydatives on assistait à la baisse de la solubilité des esters dérivés des oxycelluloses. Ce phénomène a déjà été observé par Davidson [29] au cours de ses études sur les esters nitrés de la «dialdéhydecellulose». Les recherches sur les esters acétiques de diverses oxycelluloses par Z. A. Rogovine et ses collaborateurs [27] ont conduit à des résultats résumés dans le tableau suivant:

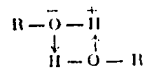
Tableau 8

Solubilité des acétates de cellulose et de ses dérivés

Préparation	Composition des préparations (sur 100 restes glucosiques)			Composition et propriétés des acétates	
	OH	COOH	CHO	% des groupes acétyles	Solubilité dans CH ₂ Cl ₂ %
Cellulose purifiée . . .	300	—	—	62,3	100
«Monocarboxylcellulose»	285	15	—	56,8	18,2
«Dicarboxylcellulose» .	290	10	—	61,3	100
Id.	266	34	—	55,4	96,3
«Dialdéhydecellulose»	290,3	—	9,7	62,1	100,0
Id.	263	—	37,0	62,5	60,8

En mettant à part les propriétés du solvant, les principaux facteurs qui déterminent la solubilité de la cellulose et de ses dérivés seront: 1° leur degré de polymérisation; 2° les liaisons intermoléculaires formées par les groupes actifs des macromolécules, et notamment, les liaisons hydrogène; 3° les liens chimiques transversaux entre les macromolécules.

Les travaux de V. Nikitine [30] et autres dans le domaine des spectres infra-rouges de la cellulose ont montré que la cellulose solide ne contient pas de groupes OH libres. Au lieu du spectre de ces groupes il apparaît un spectre de fonctions OH «perturbées» par une liaison hydrogène:



Les auteurs des travaux cités estiment que la cause la plus probable de la réduction de la solubilité des esters dérivés des

celluloses oxydées tient au troisième des facteurs nommés, savoir à la formation des liaisons chimiques entre les groupes aldéhydes et carboxyles d'une part et hydroxyles de l'autre. Pour appuyer leur thèse, ils citent les expériences suivantes: en traitant à températures élevées les esters de la «dialdéhydecellulose» par de l'acide sulfurique dilué (0,2—1%) pendant 1 à 3 h. on peut augmenter sensiblement leur solubilité, phénomène dû, probablement, à la rupture des ponts acétals intermoléculaires. L'ester nitrique de la «monocarboxylcellulose» contenant 31,3 groupes COOH sur 100 restes glucosiques et 11,5% d'azote ne se dissolvait dans l'acétone que pour 13,2%. Le même échantillon de «monocarboxylcellulose» après estérification partielle des groupes carboxyliques a fourni un ester nitrique se dissolvant à 96,5%. L'explication la plus facile de ce fait serait que l'estérification des groupes carboxyliques avait éliminé la possibilité de formation des ponts intermoléculaires au cours de la formation ultérieure de l'ester nitrique.

La probabilité de formation de liaisons intermoléculaires dépend de la disposition spatiale des groupes fonctionnels dans le reste glucosique des macromolécules ainsi que de la disposition mutuelle des molécules elles-mêmes. Le groupe carboxylique en position 6 fait reculer très fortement la solubilité des esters, alors que les groupes COOH en position 2 et 3 ne commencent à exercer cette action que lorsque leur teneur dans la préparation devient élevée. Une manifestation très prononcée de l'influence exercée par la position des groupes fonctionnels dans les restes glucosiques est la différence marquée (notée par Z. A. Rogovine, L. I. Kondrachouk et R. A. Malakov [28]) entre la stabilité des «monocarboxylcelluloses» et des «dicarboxylcelluloses» à l'échauffement dans l'eau.

Dans cette série d'expériences, à égalité de teneur des groupes COOH, la différence dans leur position entraîne des différences radicales dans le comportement de ces oxycelluloses vis-à-vis de l'échauffement dans l'eau. Faisons ici une remarque. L'oxydation de la cellulose par NO₂ réalisée pour la première fois par P. P. Choruigine et E. V. Khaït [31] en 1937 et étudiée en détail par Unruh et Kenyon [13] en 1942, a été considérée d'abord comme une oxydation spécifique des groupes hydroxyles primai-

Tableau 9

Stabilité de diverses oxycelluloses à l'échauffement dans l'eau

Préparation	COOH, %	Résistance, kg		Réduction de la résistance mécanique, %	Aspect extérieur après traitement
		avant traitement à l'eau	après traitement à l'eau		
Tissu de coton oxydé par HO_2	2,8	17,0	0	100	Poudre
Oxydé par JO_2H et ClO_2	2,75	24,3	21,8	10	Tissu solide
Oxydé par ClONa	1,3	10,0	6,0	40	Tissu

res. A présent, on a pu accumuler un nombre suffisant de faits qui arguent contre l'action spécifique de cet oxydant sur la cellulose dans les conditions habituelles de cette réaction. Nevell [4] notamment, en partant de l'étude des propriétés des oxycelluloses de ce genre a émis l'hypothèse sur la formation de groupes dicétoniques lors de l'action de NO_2 sur la cellulose. E. D. Kaverznéva, de son côté [10], a montré qu'on pourrait probablement trouver des groupes hydroxycétoniques après oxydation par NO_2 en partant du test positif sur le groupement endiol dans ces oxycelluloses. Il s'ensuit que la désintégration facile des «monocarboxyl-celluloses» par chauffage en milieux aqueux dépend très probablement, outre l'accumulation de groupes carboxyles en position spécifique, de la présence d'autres groupes dérogeant la stabilité de la molécule.

On pourrait citer d'autres exemples concernant l'influence de la position de nouveaux groupements fonctionnels sur les propriétés chimiques des oxycelluloses et de leurs dérivés. Ainsi, dans les travaux de V. I. Ivanov, E. D. Kaverznéva et Z. I. Kouznetsova [32] on a noté des différences essentielles entre les propriétés des oxycelluloses formées par action de l'eau oxygénée et celles oxydées par l'hypochlorite. La cause probable de ces différences réside dans l'existence chez les oxycelluloses formées par action d'eau oxygénée de groupements aldéhydes en position 2 et 3 n'existant pas dans les oxycelluloses formées par action d'hypochlorite.

Cette revue rapide constitue un tableau général, incomplet d'ailleurs, des modifications chimiques de la cellulose sous l'effet d'oxydants divers. La pluralité des fonctions chimiques de la cellulose et son état macromoléculaire peuvent provoquer de très nombreuses transformations oxydatives et permettent de varier ses propriétés dans les plus larges limites.

Etudier ces réactions, conférer des propriétés nouvelles et utiles aux dérivés de la cellulose — tel est le but des recherches futures des chimistes dans ce domaine.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. M. Nastukov, Ber., 34, 719, 1901; H. Staudinger, A. W. Sohn, J. prakt. Chem., 155, 1, 177, 1940.
2. G. V. Schulz, Ber., 80, 335, 1947.
3. E. Geiger, P. Künzler, Helv. Chim. Acta 28, 285, 1945; Fr. Müller, Helv. Chim. Acta, 29, 131, 1946.
4. T. P. Nevell, J. text. Inst., 42, 91—129, 1951.
5. V. I. Ivanov, E. D. Kaverznieva, Izvestia Akademii Nauk SSSR otd. khim. nauk, 48, 492, 1945.
6. B. Meesook, C. B. Purves, Paper Trade J., 116, 26, 1943; 123, 35, 1946.
7. E. D. Kaverznieva, Doklady Akademii Nauk SSSR, 68, 865, 1949.
8. E. D. Kaverznieva, Doklady Akademii Nauk SSSR, 78, 481, 1951.
9. N. Miller, J. Biol. Chem., 42, 564, 1901.
10. E. D. Kaverznieva, Izvestia Akademii Nauk SSSR, otd. khim. nauk, N° 6, 791, 1951.
11. E. D. Kaverznieva, V. Ivanov, A. Salova, Izvestia Akademii Nauk SSSR, otd. khim. nauk, N° 1, 185, 1952.
12. E. D. Kaverznieva, A. Salova, Izvestia Akademii Nauk SSSR, otd. khim. nauk, N° 6, 782, 1951.
13. C. Unruh, W. Kenyon, J. Am. Chem. Soc., 69, 347, 355, 1947; 70, 2700, 1948.
14. H. Staudinger, Ber., 72, 1709, 1939.
15. A. S. Salova, Journal Analiticheskoi Khimii, 4, 354, 1949.
16. E. D. Kaverznieva, V. I. Ivanov, A. S. Salova, Izvestia Akademii Nauk SSSR, otd. khim. nauk, N° 4, 751, 1952.
17. V. I. Ivanov, E. D. Kaverznieva, Z. I. Kouznetsova, Doklady Akademii Nauk SSSR, 86, 301, 1952.
18. W. A. Waters, Nature, 158, 380, 1946.

19. O. P. Golova, V. I. Ivanov. Le poids moléculaire de la cellulose, 1949.
20. O. P. Golova, V. I. Ivanov, I. Nikolaeva. Doklady Akademii Nauk SSSR, 58, 599, 1947.
21. O. P. Golova. Bournajnaia Promyshlennost, n° 5-6, 1930.
22. V. I. Ivanov, E. D. Kaverznieva. Ouspékhii Khimii, 13, 281, 1944. Doklady Akademii Nauk SSSR, 48, 430, 1944.
23. J. F. Haskins, M. J. Hogsed. J. org. Chem., 15, 1264, 1950.
24. R. Reeves. Ind. Eng. Chem., 35, 1281, 1943.
25. A. G. Yachounskaia, N. N. Choryguina, Z. A. Rogovine. Journal Prikladnoi Khimii, 22, 265, 1949.
26. R. Reeves. J. Jung. Text. Res. J., 21, 22, 1951.
27. Z. A. Rogovine, N. N. Choryguina, A. G. Yachounskaia, M. G. Treivas. Journal Prikladnoi Khimii, 22, 857, 1949.
28. Z. A. Rogovine, L. I. Kondrachouk, R. A. Malakov. Journal Prikladnoi Khimii, 23, 418, 1950.
29. G. Davidson. T. text. Inst., 31, 81, 1940.
30. V. N. Nikitine. Journal Fisicheskoi Khimii, 23, 7, 775, 787, 1949.
31. P. P. Choryguine, E. V. Khaït. Journal Obshchei Khimii, 7, 188, 1937.
32. V. I. Ivanov, E. D. Kaverznieva, Z. I. Kouznetsova. Izvestia Akademii Nauk SSSR, otd. khim. nauk, n° 3, 373, 1953.

СОДЕРЖАНИЕ
TABLE DES MATIÈRES

1	М. М. Дубинин. Адсорбция газа и паров и структура адсорбентов	7
	M. M. Doubinine. L'adsorption des gaz et des vapeurs et ses rapports avec la structure des adsorbants	40
	Я. Н. Герасимов. Термодинамические свойства полифраматов двувалентных металлов	77
2	Y. I. Gerasimov. Propriétés thermodynamiques des tungstates des métaux bivalents	104
	Г. С. Жданов, З. В. Звонкова. Кристаллохимия роданидов металлов	155
	G. S. Jdanov et Z. V. Zvonkova. La cristallochimie des thiocyanates métalliques	175
	К. Т. Порошин. О циклическо-пептидном строении белков	219
	K. T. Porochine. Sur la structure cyclopeptidique des protéines	239
	В. В. Коршак. О механизме реакции поликонденсации	263
	V. V. Korshak. Le mécanisme de la réaction de polycondensation	283
	Е. Д. Каверзнев. Химия окислительных превращений целлюлозы	305
	E. D. Kaverznieva. Les transformations chimiques de la cellulose sous l'action des oxydants	328

®

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

- ▶ XIIIth International Congress
of Pure and Applied Chemistry
- ▶ XVIIth Conference of the Union

~~SECRET~~

GENERAL PROGRAMME

STOCKHOLM, JULY 29 TO AUGUST 4, 1953 · UPPSALA AUGUST 5 TO 7, 1953

R

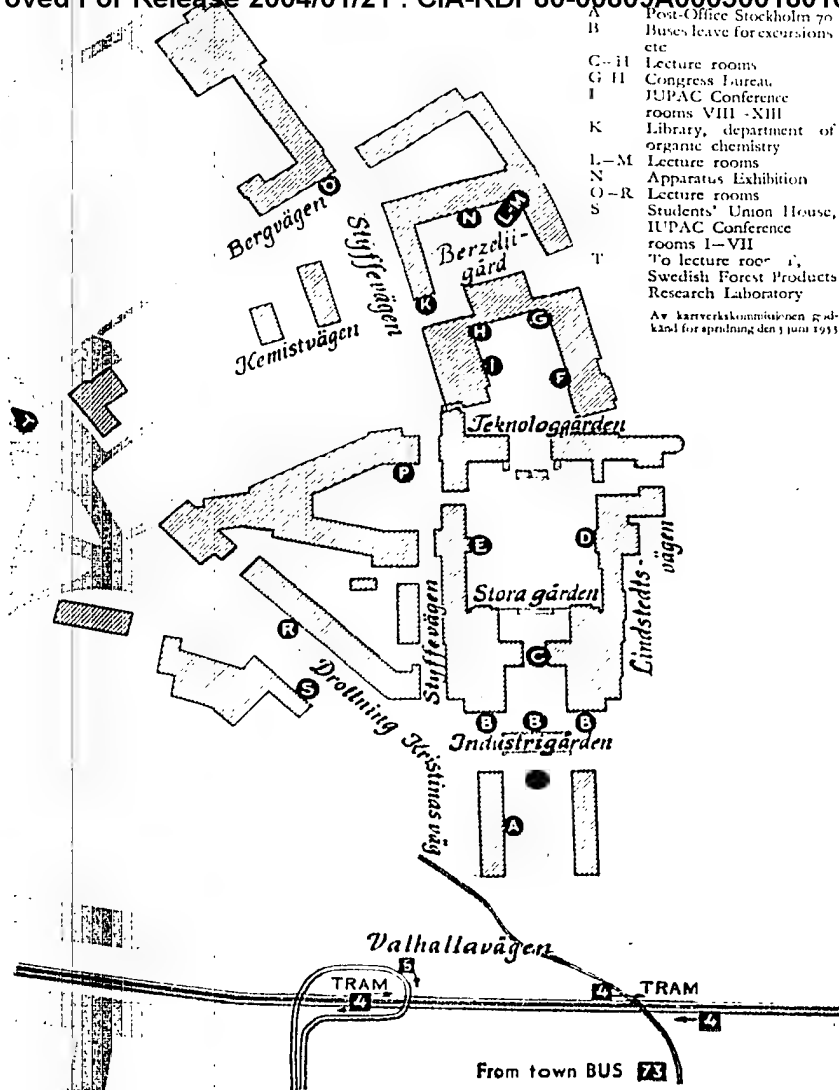
INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

- ▶ XIIIth International Congress
of Pure and Applied Chemistry
- ▶ XVIIth Conference of the Union

~~700-112-112~~

GENERAL PROGRAMME

STOCKHOLM, JULY 29 TO AUGUST 4, 1953 · UPPSALA AUGUST 5 TO 7, 1953



PATRON

His Majesty the King of Sweden

HONORARY COMMITTEE

The Minister of Education, The Hon. Ivar Persson
The Governor of Stockholm, The Hon. Johan Hagander

Dr Henning Fransen, Technical Adviser to the Ministry of Commerce, Stockholm

Professor Per Geijer, President of the Royal Academy of Sciences, Stockholm
Albin Johansson, President, The Swedish Cooperative Union and Wholesale Society, Stockholm

Dr Carl Kempe, Chairman of Mo och Domsjö AB, Stockholm

Dr Sigurd Nauckhoff, Past President of the Royal Academy of Sciences, Stockholm

Dr Harald Nordenson, Chairman of Stockholms Superfosfat Fabriks AB, Stockholm

Sven Schwartz, Managing Director, Bolidens Gruv AB, Stockholm

Professor The Svedberg, University of Uppsala, Uppsala

Professor Arne Tiselius, University of Uppsala, Uppsala

Professor Arne Westgren, Permanent Secretary of the Royal Academy of Sciences, Stockholm

Professor Ragnar Woxén, Rector of the Royal Institute of Technology, Stockholm

HONORARY PRESIDENT

Professor The Svedberg, University of Uppsala, Uppsala

ORGANIZING COMMITTEE

CHAIRMAN: Professor Arne Ölander, University of Stockholm, Stockholm

SECRETARY

GENERAL: Dr Bengt Sandberg, AB Kabi, Stockholm

MEMBERS: Trygve Bergek, Director of Research, Billeruds AB, Salfte
Dr Sven Brohult, LKB Research Laboratories, Stockholm
Professor Hans Backstrom, Chalmers University of Technology, Gothenburg
Professor Stig Claesson, University of Uppsala, Uppsala
Professor Holger Erdtman, Royal Institute of Technology, Stockholm
Dr Peter Fritzer, Managing Director, Association of Swedish Chemical Manufacturers, Stockholm
Professor Nils Gvalén, Chalmers University of Technology, Gothenburg
Eliis Goth, Managing Director, AB Pharmacia, Uppsala
Professor J. Arvid Hedvall, Chalmers University of Technology, Gothenburg
Professor Gunnar Hagg, University of Uppsala, Uppsala
Professor Ole Lamm, Royal Institute of Technology, Stockholm
Halvard Liander, Vice President of the Royal Swedish Academy of Engineering Sciences, Director, AS&A, Vasterås
Wilhelm Rosén, Engineer-in-Chief, Korsnäs AB, Gävle
Professor Olof Samuelson, Chalmers University of Technology, Gothenburg
Professor Lars Gunnar Sillén, Royal Institute of Technology, Stockholm
Lennart Simonsson, Chemical Engineer, The Royal Swedish Academy of Engineering Sciences, Stockholm
Professor Lennart Smith, University of Lund, Lund
Donovan Werner, Director, Skanska Cement AB, Stockholm
Teodor Wintzell, Director, The Swedish Sugar Company, Malmo

EXECUTIVE COMMITTEE

CHAIRMAN: Professor Arne Ölander
SECRETARY
GENERAL: Dr Bengt Sandberg

MEMBERS: Dr Sven Brohult
Professor Stig Claesson
Professor Holger Erdman
Professor Erik Hagglund
Mrs Karin Pravitz

LADIES COMMITTEE

CHAIRMAN: Mrs Aina Hagglund
VICE CHAIRMAN: Mrs Margit Svedberg
MEMBERS: Mrs Gunhild Aulin-Erdman
Mrs Ingrid Claesson
Mrs Marianne Kempe
Mrs Gunilla Lamm
Mrs Ida Pedersen
Mrs Karin Pravitz
Mrs Ingrid Sandberg
Miss Eva Tiselius

FINANCE COMMITTEE

CHAIRMAN: Professor Arne Tiselius
SECRETARY: Dr Bengt Sandberg
MEMBERS: Bengt Althin, B.Sc.
Dr Sven Brohult
Dr Peter Fittger
Gunnar Kastengren, Chemical Engineer

SECRETARY GENERAL

Dr Bengt Sandberg, AB Kabi, Stockholm 47

ASSISTANT SECRETARY

Mrs Karin Pravitz, Congress Bureau, Stockholm 70

TREASURER

Bengt Althin, B.Sc., AB Kabi, Stockholm 47

CONGRESS BUREAU

in charge: Mrs. Karin Preutz
Mrs. Zina Jakobsson

Mrs. Trade Wolfe	Mrs. Marianne Rappe
Miss Ruth Englund	Miss Siv Rensvall
Mrs. Agneta Evers	Mrs. Beate-Sophie Severin
Miss Iris Egerstrom	Mrs. Gun Swahn
Mrs. Ingeli Fredriksson	Miss Eva Sylvan
Mrs. Ingegerd Grieg-Mutens	Mrs. Barbara Thunberg
Mrs. Else af Klercker	Mrs. Eva Tisell
Mrs. Birgit Lowenbagen	Mrs. Gerd Wilestedt

TYPING SERVICE

Miss Anna-Kari Rudqvist, in charge
Mrs. Elisabeth Gombert
Mrs. Margit Hess

INTERPRETER

Anders Hedvall, B.Sc.

PUBLICITY

Mrs. Vera Reij

APPARATUS EXHIBITION

Organized by Lars Evers, B.Sc., Advisers: Dr. Olle Andersson and Professor Lars Gunnar Sillen

ABSTRACT BOOK

Editor: Professor Lars Gunnar Sillen
Assistant Editor: Dr. Georg Lundgren

TECHNICAL ARRANGEMENTS

Dr. Georg Lundgren
Bo Wallman, Techn. stud.

CONGRESS BUREAU

IN CHARGE: Mrs. Karin Pravitz
Mrs. Zina Jakobsson

Mrs. Trude Backe	Mrs. Marianne Rappe
Miss Ruth Englund	Miss Siv Renvall
Mrs. Agneta Evers	Mrs. Beate-Sophie Severin
Miss Iris Fagerström	Mrs. Gun Swahn
Mrs. Ingeli Fredriksson	Miss Eva Sylwan
Mrs. Ingegerd Grieg-Martens	Mrs. Barbara Thunberg
Mrs. Else af Kiercker	Mrs. Eva Tisell
Mrs. Birgit Lewenhagen	Mrs. Gerd Wilestedt

TYPING SERVICE

Miss Anna-Kari Rudkvist, in charge
Mrs. Elisabeth Gauthier
Mrs. Margit Hessel

INTERPRETER

Anders Hedvall, B. Sc.

PUBLICITY

Mrs. Vera Reio

APPARATUS EXHIBITION

Organized by Lars Löfström, B. Sc. Advisers: Dr. Olle Andersson and Professor Lars Gunnar Sillén

ABSTRACT BOOK

EDITOR: Professor Lars Gunnar Sillén
ASSISTANT EDITOR: Dr. Georg Lundgren

TECHNICAL ARRANGEMENTS

Dr. Georg Lundgren
Bo Wallman, Techn. stud.

SECTION BOARDS

I. Physical chemistry section

PRESIDENT: Professor The Svedberg
VICE PRESIDENT: Professor Arne Westgren
CHAIRMAN: Professor Arne Ölander
SECRETARY: Professor Lars Gunnar Sällén
MEMBERS: Professor Cyrill Brosset
Professor Hans Bäckström
Professor Stig Claesson
Professor Gunnar Hagg
Professor Ole Lamm
Dr Lars Melander
Dr Stig Sunner

II. Symposium on the chemistry of wood and wood constituents

PRESIDENT: Professor Erik Hagglund
1. Group 21.
CHAIRMAN: Professor Holger Erdman
SECRETARY: Dr Gösta Lindstedt
MEMBER: Dr Bengt Lindberg
2. Groups 22 and 23.
CHAIRMAN: Professor Erik Hagglund
SECRETARY: Dr Hans Wilhelm Gierke
MEMBERS: Dr Paul Lange
Dr Bengt Lindgren

III. Symposium on macromolecules

PRESIDENT: Professor H. F. Mark
CHAIRMAN: Professor Stig Claesson
SECRETARY: Dr Kai O. Pedersen
MEMBERS: Mr Evald Hellman
Dr P. O. Kinell
Dr Per-Henning Lindegren
Åke Svensson, B. Sc.
Olov Öhrn, B. Sc.

SUPPORTERS

The Royal Swedish Government
 AB Aga-Faxius
 Allmanns Svenska Elektriska AB
 AB Astra
 AB Atomenergi
 AB Wilh. Becker
 AB Bero-Produkter
 Billeruds AB
 AB Bofors
 Bolidens Gruv AB
 AB Ceaverken
 Cederroths Tekn. Fabrik
 Colgate-Palmolive-Peer AB
 Degerfors Järnverks AB
 AB Ehnberg & Sons Läderfabrik
 AB K. A. Ekström & Son
 Telefon AB LM Ericsson
 Eskilstuna Bryggeri AB
 Fagersta Bruks AB
 AB Ferroprodukter
 AB Ferrosan
 AB Fintlings
 Floda Garveri
 AB Forshammar Bergverk
 AB Frueus Fabriker
 Farg AB International
 AB Forenade Chokladfabrikerna
 AB Forenade Superfosfatfabriker
 AB G-man
 Henrik Gahns AB
 Garvannes AB Weibull
 Gas- och Kolsverks AB, Torshälla
 Grycksbo Pappersbruk AB
 AB Gullbogens Bruk
 J. A. Hedberg & Co
 Hellefors Bruks AB
 Helsingborgs Gummi-fabrik AB
 AB B. A. Hjorth & Co
 Hoganas-Bildhugus AB
 AB Hoyerken
 AB Iggesunds Bruk
 Oskar Johansson Slakteri AB
 AB Järntoradling
 O. Kavlö AB
 Kema Bolagen
 Kemakalibräver Kebö AB
 Kilsunds AB
 Klint, Bernhardt & Co AB
 AB Klippans Timpappersbruk
 AB Klosters Fabriker
 Kockums Jernverk
 Kooperativa Förbundet
 Koronas AB
 Leo Lakenäddelsfabrik
 AB Ljeholmens Kalkfabrik
 Ljeholmens Stearinfabrik AB
 Linnecum AB Forshaga
 C. J. Lundbergs Läderfabrik AB
 Mackmyra Sölin AB
 AB Marabou
 Margarinbolaget AB
 Medicaentralen
 Mo och Domsjö AB
 Nitroglycerin AB
 Nordiska Gummi-fabriker AB Över-
 man
 AB Nordiska Margarinfabriken
 Norrings Bryggeri AB
 Norrköpings Beroallsvären AB
 Norrmalmns Lagsmedels AB
 AB Nyman-Petroleum
 AB Joh. Odssons Tekniska Fabrik
 Olofunds Järnverk AB
 AB Olavina Persson
 AB Pharmacia
 AB Papp & Läckholm
 Rynerödsköns Gummi-Industri AB
 Rockwood AB
 Rosendals Fabriker AB
 Rydboholms AB
 Rums Bruks AB
 AB Rönnebyns Porslinsfabriker

Sandvikens Jernverks AB	Svenska Sliterolje AB
AB Separator	Svenska Sockerfabriks AB
Sieverts Kabelverk	AB Svenska Tobaksmonopolet
AB Silvercell	Svenska Tandstiels AB
Gustaf Sjöstedt & Co Handels & Fabriks AB	AB Svenska Konställe
Skandinaviska Gräntindustri AB	AB Sveriges Litografiska Tryckerier
Skånska Cement AB	AB Syrahruk
AB Skånska Yllefabriken	AB Tannin
AB Statens Skogsindustrier	Thorburns Söners AB
Stockholms Benmjölsfabriks AB	Ingenjörstina Hugo Tillquist
AB Stockholms Bryggerier	Trail AB Grangesberg-Oxelösund
Stockholms Superfosfat Fabriks AB	Trelleborgs Gummifabriks AB
Stora Kopparbergs Bergslags AB	Uddeholms AB
Ströms Bruks AB	AB Ugerups Tegellbruk
AB Strömbergshyttan	Uppsala Ekeby AB
AB Sundlight	Uppsala Stad
Surte Glasbruk AB	Uppsala Angvarns AB
Svenska Aluminiumkompaniet	Vacuum Oil Company AB
Svenska Cellulosa AB	Warzon AB
Svenska AB Gasaccumulator	AB Wicanders Korkfabriker
Svenska Jästfabriks AB	Viskators Gummifabrik AB
AB Svenska Kullagerfabriken	AB Volvo
Svenska AB Le Carbone	Yahults Stenhuggeri AB
AB Svenska Maskinverken	Axel H. Agren AB
Svenska Oljeslageri AB	Adelmetall AB
Svenska Rayon AB	AB Örebro Kexfabrik

The Congress particularly want to express their gratitude towards the **Royal Institute of Technology** and **AB KABI**, Stockholm, for their kind assistance and co-operation in connection with the Congress arrangements.

STOCKHOLM

The Opening Ceremony will take place in the Concert Hall of Stockholm (Stockholms Konserthus), Hotorget. All proceedings and meetings will be held at the Royal Institute of Technology, Valhallavägen 79, unless otherwise stated. A map of the Royal Institute of Technology with surroundings will be found on the second page of the front cover. Tram services 4 and 5 and bus number 73 stop near the Royal Institute of Technology (see map).

CONGRESS BUREAU

is located in the building with entrances G and H. The Bureau will be open from July 28 to August 5 weekdays 8.30 - 18.00 and on Sunday August 2 8.45 - 10.30. The Secretary General will be in his office weekdays 8.30 - 9.30 and 13.30 - 14.00, and Mrs. *Prantz*, in charge of the Bureau, weekdays 8.30 - 9.30 and 17.00 - 18.00. Telephones: 10 13 18, 10 13 61.

The Information Bureau will give all information and assistance to the members. Mail, telegrams and messages to members should be addressed: c/o XIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, Stockholm 79, Sweden, (Cables: Congresschem, Stockholm, Sweden) and will be distributed through the Bureau. It is therefore important for each member to inquire every day at the information desk.

The following are located at the Congress Bureau:

Bank Office, organized by Svenska Handelsbanken. Open: weekdays 8.30 - 17.00.

Travel Bureau, organized by Reso. Open: weekdays 8.30 - 18.00. The Travel Bureau also handles accommodations.

Cloak room in entrance F on the map.

Book and newspaper stand, organized by Landstads Bokhandel. Open: weekdays 9.00 - 18.00. (F on the map).

Typing Service will be at the members' disposal according to its capacity.

Post Office is located in building A on the map. Open: weekdays 9.00 - 18.00. Outgoing mail from the Congress will be supplied with a special congress postmark.

STUDENTS' UNION HOUSE

The Students' Union House (marked S on the map) is open from July 28 to August 5 a. 9.00-23.00. It contains a dining hall where lunch in self-service style is arranged for members who have ordered lunch coupons. Lunch is obtainable on July 29, 30 and 31, and on August 1, 3 and 4 at 12.00-13.45. Dinner cannot be arranged at the Union House, with the exception of the congress dinner on August 1. The Students' Union House has also writing rooms (some with typewriters), telephone booths, reading room, resting room, music room and ladies' sitting room. There will also be a bar, open weekdays 9.00-12.00 and 14.00-18.00, supplying different kinds of refreshments.

All active members will have their own pigeon hole for mail etc. at the information desk in the Congress Bureau.

Members will receive badges with their names on, and are requested to wear them in their own interest to facilitate contact between members. Officers of the Congress wear a blue and yellow ribbon as well as the badge.

Members who have not paid their fee are requested to do so immediately on arrival, in order to get their membership cards. This card entitles members to participate in all general activities.

Telephones will be at the disposal of the members in the Union House, telephone numbers 10 04 65 and 11 58 95. The Union House has a public address system, provided for paging of the members, which makes it possible to reach members during lunch-time. Telephones for private calls will also be available in the Congress Bureau - numbers 15 14 39 and 10 14 61.

The Abstract Book will be sold, according to supply, in the Congress Bureau at the price of Swed. Kr 10:-.

List of Members will be printed separately and distributed in the pigeon holes. Localities for improvised meetings can be made available through the Congress Bureau.

APPARATUS EXHIBITION

In connection with the Congress an apparatus exhibition, open on weekdays 10.00-16.00, will be held on the first and third floors, entrance N. This exhibition displays apparatus available on the market as well as non commercial designs from various scientific laboratories and institutions. Most of the apparatus will be shown in operation. Detailed description of the apparatus will be found in publications distributed to each active member.

PROGRAMME OF MEETINGS

A detailed programme of the lectures of the different groups is found on pages 22-59. As a rule, the lectures will be held in the order given in the programme. However, the Chairmen are authorized to change the order - in exceptional cases - and, if they think fit, to arrange for discussion after each group of two or three papers, or at the end of each session, should this be more convenient. Consequently, it may be difficult to state the exact time for the beginning of a particular lecture. Normally, the same amount of time is reserved for each lecture with the pertaining discussion during a session. In groups 14 and 15 it has been found advisable to state the exact hour for the beginning of the respective lectures. For other groups 15 minutes are reserved for the presentation of papers, unless otherwise stated.

Considering the great number of lectures, all speakers are requested to keep strictly to the time allotted. The lecture rooms are provided with optical signals, a yellow signal will be switched on 2 minutes before the end of the time scheduled, and a red signal when the time is up.

Lecturers are requested to contact Dr *Georg Lundgren* and Mr *B Wallman* at the Congress Bureau in order to deliver lantern slides and discuss the practical details in connection with their lectures. Dr *Lundgren* handles the contact with the secretaries of the respective groups, and Mr *Wallman* is responsible for the showing of the lantern slides. They will be on duty at the Congress Bureau every weekday 8.30-8.50 and 13.30-14.30.

STUDY VISITS DURING THE CONGRESS

For active members study tours will be arranged to industrial establishments and institutions mentioned below. Applications can be made at the Congress Bureau until 15.00 the day before the visit (*University of Stockholm*, see below). In all cases the number of participants is limited. Buses leave the Royal Institute of Technology at point B on the map.

University of Stockholm, Institute for Organic Chemistry and Biochemistry. July 30, 13.30-17.00.

In this case applications can be made until July 12.00.

The main research subject are carbohydrate chemistry and enzyme chemistry. Head: Professor *K. Myrback*, Professor *H. v. Euler* and Professor *G. de Herby* have special departments in the Institute.

The Royal School of Forestry. July 31, 13.15-16.00

The Royal School of Forestry consists of the following departments: Forest Labour (Professor *L. Mattsson Marn*), Forest Soil (Professor *Olof Larsson*), Forest Botany (Professor *Erik Bjorkman*), Forest Economics (Professor

Thorsten Streyffert). Silviculture (Professor *Lennart Nordström*), Mensuration and Working Plans (Professor *Åke Petrus*), Forest Zoology (Professor *Gösta Nordin*), and Wood Technology (Professor *Gunnar Kinnman*). Dean: Professor *Thorsten Streyffert*.

The Forest Research Institute of Sweden. July 31, 13.45 - 16.00

Its main functions are to ascertain how the forest should be most suitably managed under various conditions and to maintain a running inventory of the country's forest resources and changes occurring therein. The Director of the Institute is Professor *M. Nathand*.

The Institute has 6 divisions, viz. Forestry Division (Head: Professor *L. Tirén*), Division for Forest Survey (Head: Professor *E. Hagberg*), Division of Botany and Soils (Head: Professor *C. Malmström*), Division of Genetics (Head: Professor *A. Gustafsson*), and Division for Zoology (Head: Professor *V. Buterlich*).

Nitroglycerin AB, Detoniklaboratorium. August 4, 9.00 - 12.00

Physical Research Laboratory of the Nitroglycerin AB. The laboratory is specially designed for the study of physical changes in explosives in the course of detonation and the study of the mechanism of rock fragmentation in blasting. Head: Dr *C. H. Johanson*.

Karolinska Institutet. The Medical Nobel Institute. August 4, 13.00 - 15.00.

The department for **Cell Research** is an institute designed for development of quantitative ultramicromethods for the study of problems in cell metabolism. The main part of the work is carried out with the aid of ultraviolet and X-ray spectrographic procedures. Head: Professor *T. Caspersen*. The department of **Biochemistry** is established for enzyme research and is equipped for biochemical preparations and with analytical apparatus. Head: Professor *H. Theorell*.

Karolinska Institutet also contains departments for physical cell research (Head: Professor *A. Engström*), for general medical chemistry (Head: Professor *E. Hammarsten*), for special medical chemistry (Head: Professor *E. Jorpes*), and for bacteriology (Head: Professor *B. Malmgren*).

Royal Academy of Sciences. August 4, 9.00 - 12.00.

At the **Nobel Institute of Chemistry** fundamental research is carried out in physical organic chemistry, mainly by means of methods of nuclear chemistry. Head: Dr *L. Melander*.

At the **Nobel Institute of Physics** fundamental research work is carried out in nuclear physics, mainly in the field of nuclear spectrography. Among the more important equipment are a 225 cm cyclotron, an 80 cm cyclotron, a Cockcroft-Walton generator for 1.4 MeV, and an electromagnetic isotope

separator and various types of nuclear spectrographs. The Institute also has a department for nuclear chemistry. Head: Professor *Al. Siegholm*.

L. K. B. Produkter Fabriks AB. August 4, 9.00 - 11.30

An establishment for contact development and production of scientific equipment chiefly in the field of high molecular and nuclear research. The firm is a limited company, owned by 16 big Swedish undertakings. Head: *Civ.-ing. S. Malmstrom*.

The Royal Institute of Technology. July 31, 14.00 - 16.00

Meet outside the Congress Bureau.

Dean: Professor *R. Woxén*.

The main divisions of the departments of Chemical Engineering are:

The Division of Inorganic Chemistry (Head: Professor *L. G. Sällén*).
" " " Organic Chemistry (Head: Professor *H. Erdman*).
" " " Physical Chemistry (Head: Professor *O. Lamm*).
" " " Applied Inorganic Chemistry (Head: Professor *O. Stelling*).
" " " Applied Organic Chemistry (Head: Professor *B. Groth*).
" " " Applied Electro-Chemistry (Head: Professor *G. Angel*).
" " " Food Chemistry (Head: Professor *H. Lundin*).
" " " Cellulose Technology and Wood Chemistry (Head: Professor *E. Hagglund*).
" " " Paper Technology (Head: Professor *B. Stenberg*).
" " " Microbiology (Head: Dr *L. Enebo*).
" " " Quantitative Chemical Analysis (Head: Dr *A. Johanson*)

EXCURSIONS AFTER THE CONGRESS

All participants of the excursions will on arrival receive details regarding the arrangements from the Travel Bureau.

TIME-TABLE FOR ACTIVE MEMBERS

JULY 29 · WEDNESDAY

- 10.40 - 12.00 Opening Ceremony in the Concert Hall. The orchestra will play Serepade ("Eine kleine Nachtmusik"), first movement, by W. A. Mozart.
Address of welcome by the President of the Swedish National Committee for Chemistry, Professor Arne Tiselius.
Opening of the Congress and the Conference of the Union by the Minister of Education, the Hon. *Ulf Persson*.
Address by the President of the Physical Chemistry Section of IUPAC, Dr E. W. R. Steacie.
Romance from Pastoral Suite by Lars-Erik Larsson.
Professor *Linus Pauling*: "The stochastic method and the structure of proteins".
Rondo from Suite for Strings by Henry Purcell.
- 12.00 Buses will leave the Concert Hall to take active members (who have booked lunch) to the Students' Union House for lunch.
- 14.00 - 17.00 Section Meetings.
- 20.40 - 23.00 Reception at the Technical Museum, Muscivägen 7, Norra Djurgården, by invitation of the Congress. Refreshments will be served.
- 20.15 - 21.15 Buses will take members from Nybroplan (see map to the Stockholm Guide) to the Technical Museum.
- 22.00 - 23.00 Return by buses to Nybroplan.

JULY 30 · THURSDAY

- 09.00 - 12.00 Section Meetings.
- 12.00 - 14.00 Lunch.
- 14.00 - 17.00 Section Meetings.
- 20.00 Performance at Drottningholm Theatre.
Buses leave the Royal Institute of Technology (R on the map) at 19.00 for Drottningholm.

The Curator of the theatre, Dr *Gustaf Hultström*, will give a presentation of the theatre.

Light opera "Bastien et Bastienne" by W. A. Mozart.

Ballet from "Le Devin de village" by Jean Jacques Rousseau with artists from the Royal Opera.

Light supper after the performance (about 21.00).

Buses return from Drottningholm at 22.00 via Hotel Kristineberg, Hotel Domus, Hotel Malmen and Gustav Adolfs Torg.

The programme will be repeated on the Friday.

JULY 31 - FRIDAY

09.00 - 12.00 Section Meetings.

12.00 - 14.00 Lunch.

14.00 - 17.00 Section Meetings.

20.00 Performance at the Drottningholm Theatre (see programme for July 30).

Buses leave the Royal Institute of Technology (B on the map) at 19.00 for Drottningholm.

AUGUST 1 - SATURDAY

10.00 - 12.00 Section Meetings.

12.00 Lunch.

15.00 - 17.00 Garden Party at the Nobel Institute of the Royal Academy of Sciences. By invitation to the Institute and the Congress. Refreshments will be served.

14.45 - 15.30 Buses leave from the Royal Institute of Technology (B on the map).

15.45 - 17.00 Buses return to the Royal Institute of Technology. Buy tickets at the Travel Bureau.

Alt. 1 (for participants in the Symposium on the Chemistry of Wood and Wood Constituents).

17.00 - 18.30 Demonstration of the Swedish Forest Products Research Laboratory, Drottning Kristinas väg 61. Cocktail party. Buses will take the participants to Skansen.

19.00 Informal dinner at the Restaurant Hogloftet at Skansen. Dancing.

Alt. II (for other participants).

19.00 Informal Congress Dinner at the Students' Dining Hall at the Royal Institute of Technology (S on the map). Dancing.

AUGUST 2 - SUNDAY

Alt. U.

09.00 **General excursion by bus to Uppsala.** Buses leave the Royal Institute of Technology, point B on the map.

For active members:

10.30 Visits to the Institutes of Biochemistry (Head: Professor *A. Tiselius*), of Physical Chemistry (Head: Professor *J. Claesson*), of Inorganic Chemistry (Head: Professor *G. Hagg*), and of Gustaf Werner Institute of Nuclear Chemistry (Head: Professor *Th. Svedberg*).

13.00 Buses leave from the Institute of Physical Chemistry for lunch at the restaurant **Flustret**.

14.30 Buses leave Flustret for sightseeing to Old Uppsala and Hammarby, the home of Carl von Linné.

18.00 Arrival back in Stockholm, the Royal Institute of Technology.

For passive members:

12.40 Sightseeing in Uppsala to the Old Castle, the University Library, and the Cathedral.

12.45 Lunch at Wik people's high-school.

14.30 Buses leave Wik for sightseeing to Old Uppsala and Linné's Hammarby (together with the active members).

18.00 Arrival back in Stockholm, the Royal Institute of Technology.

Alt. V.

11.00 **General excursion by boat through the Stockholm Archipelago,** passing Ytterby quarry. The boats will leave at Nybroviken.

Gymnastic display by the "Sofiatlickoma" directed by Mrs Maja Carlqvist at Lillsved School of Gymnastics.

Picnic lunch. Arrival back in Stockholm (Nybroviken) at 17.15.

Participants of the two excursions will receive a mimeographed description of the route.

2 141127

17

AUGUST 3 - MONDAY

09.00 - 12.00 Section Meetings.
12.00 - 14.00 Lunch.
14.00 - 17.00 Section Meetings.
20.30 - 01.00 Reception in the Town Hall by invitation of the City of Stockholm. Refreshments. Dancing. Informal dress.

AUGUST 4 - TUESDAY

09.00 - 12.00 Section Meetings.
12.00 Lunch.
13.00 - 15.45 Section Meetings.
16.00 Closing session (Lecture room F) **only for active members.**
Professor *The Svedberg* presiding. Professor *Harold C. Urey*:
"Some chemical problems relative to the origin of the earth".
Address by Sir *Cyril N. Hinshelwood*.

TIME-TABLE FOR PASSIVE MEMBERS

(Ladies' programme)

Tickets and information at the Travel Bureau in the Congress Bureau.

JULY 29 - WEDNESDAY

10.30 - 12.00 Opening Ceremony in the Concert Hall.
For programme, see time-table for active members, page 15.
12.00 Buses will take the ladies and other passive members to a welcome party at Skansen, by invitation of the Congress.
12.30 - 14.00 Lunch.
After lunch there will be entertainments: folk dances and folk music by rustic fiddlers and tour through the grounds of the open-air museum and zoological gardens.
No common transport back has been provided for. Tram no. 7 will take participants to the city.
20.30 - 23.00 Reception at the Technical Museum. See page 15.

JULY 30 - THURSDAY

Alt. I.

10.00 Sightseeing. Meet in front of Riksdagshuset (the House of Parliament). Conducted tours on foot through the old "City between the Bridges", visit to the Royal Palace.

12.30 Lunch at the restaurant Mosebacke. Manikin display arranged by the Swedish Fur Council who will show fur coats and furs made in Sweden.

Alt. II.

10.00 "Social day". Buses leave from the Royal Institute of Technology. Stops at Ekenbergsgården, Långbrodals elementary school and at a small cottage estate. Return through Årsta to Mosebacke torg.

13.00 Lunch at the restaurant Gondolen. During lunch Mrs *Clare Nordenson* will give a short survey of Swedish social and welfare institutions.

Alt. III.

14.00 Buses leave the Royal Institute of Technology for visit to Millesgården, home and gardens of the Swedish sculptor Carl Milles. Tea at the restaurant Foresta.

17.00 Return to the Royal Institute of Technology.

Alt. IV.

15.00 Demonstration of the department store Nordiska Kompaniet. Dr *Elina Steinberg* will give a survey of Swedish glass. Refreshments. By kind invitation of the directors. Meet at the main entrance.

20.00 Performance at the Drottningholm Theatre (see page 15).

JULY 31 - FRIDAY

Alt. I

10.00 Meet at Nybroviken. Water bus around the Djurgården island. Visit to the art collections of the late Royal Prince Eugen at Waldemarsudde.

13.00 Lunch at the restaurant Lindgården. Independent return to the City. Tram route no. 7 to the City.

Alt. II.

10.00 Meet at the Royal Institute of Technology. Visit to Gustavsbergs potteries by kind invitation of AB Gustavsbergs Fabrikker. Inspection of their welfare institutions. Light lunch. Open air bathing, weather permitting.

Alt. III.

10.00 Sightseeing. Conducted tours on foot. Same programme as on Thursday with exception of the manikin display.
20.00 Performance at the Drottningholm Theatre. Same programme as on Thursday. (See page 15.)

AUGUST 1 - SATURDAY

No programme arranged for morning.

15.00 Garden Party at the Nobel Institute of the Royal Academy of Sciences (see page 16).

Alt. I (for active and passive members of the Symposium on the Chemistry of Wood and Wood Constituents).

17.00 Demonstration of the Swedish Forest Products Research Laboratory. Cocktail party. Dinner at the restaurant Hogloftet at Skansen. Dancing. (See page 16.)

Alt. II (for other active and passive members).

19.00 Informal dinner at the Students' Dining Hall at the Royal Institute of Technology (S on the map). Dancing. Informal dress.

AUGUST 2 - SUNDAY

Alt. U.

09.00 General excursion to Uppsala (see page 17).

Alt. V.

11.00 General excursion through the Stockholm Archipelago (see page 17).

AUGUST 3 - MONDAY

Alt. I

14.00 Visit to Millesgarden. See programme for July 10.

20

Alt. II

11.30 Demonstration of the department store "PUB". Lunch, by kind invitation of Paul U. Bergstrom AB. Meet outside the entrance at Hötorget (opposite the Concert Hall).

Alt. III

09.30 Buses leave the Royal Institute of Technology for trip to Gripsholm Castle, where the picture gallery will be shown. Lunch at the Town Hotel at Mariefred.
15.30 Arrival back in Stockholm at the Royal Institute of Technology.

Alt. IV

09.00 Buses leave the Royal Institute of Technology for excursion to country houses and farms, kindly conducted by Mrs. Sjöström of the Stockholm County and Town Handicraft Society. Bus to Steninge and Tolsta Gård.
13.00 Lunch at Sigtuna.
16.30 Arrival back in Stockholm (Royal Institute of Technology).

THE PHYSICAL CHEMISTRY SECTION

PLENAR LECTURES

Lecture room F

JULY 30 · THURSDAY · 14.00-14.45

Honorary Chairman: RIDAL, E.

Secretary: DERSSEN, D.

Clusius, K. Separation of isotopes by thermal diffusion.

JULY 31 · FRIDAY · 14.00-14.45

Honorary Chairman: VIRTANEN, A. I.

Secretary: WIDMARK, G.

Hinshelwood, C. N. The thermal decomposition of hydrocarbons.

AUGUST 1 · SATURDAY · 09.00-09.45

Honorary Chairman: BONHOEFFER, K. F.

Secretary: AGREN, A.

Eyring, H. Some current problems of reaction rate theory.

AUGUST 3 · MONDAY · 14.00-14.45

Honorary Chairman: KRUYT, H. R.

Secretary: BYSTRÖM, ANN MARIE

Letort, M. La vitesse de combustion de carbone.

AUGUST 4 · TUESDAY · 15.00-15.45

Honorary Chairman: PIONTELLI, R.

Secretary: RYDBERG, J.

de Groot, S. R. Thermodynamics of irreversible processes in physical chemistry.

Group 11: Thermodynamics

AUGUST 1 - SATURDAY

10.00-12.00 Thermochemistry

Lecture room 1.

Honorary Chairman: ROSSINI, F. D.

Presiding Chairman: COOPS, J.

Secretary: MÄRTENSSON, K. M.

- Waddington, G.*)** The chemical thermodynamic properties of organo-sulfur compounds found in petroleum.
- Bjellerup, L.** On the agreement between independently determined values for the heats of formation of some lower bromoalkanes.
- Skinner, H. A.** The thermochemistry of boron compounds.
- Cox, J. D.** The heats of combustion of pyridine and certain of its derivatives.
- Sunner, S.** On the strain energy of some heterocyclic compounds.
- Gross, P.** The heats of formation of some metal halides.
- Hayman, C.
- Levi, D. L.

AUGUST 3 - MONDAY

09.00-12.00 Equilibria

Lecture room 1.

Honorary Chairman: KLUMM, W.

Presiding Chairman: CHAUDRON, G.

Secretary: MANNERSKANTZ, CHRISTINA.

- Waelbroeck, F. G.** Chaleur d'atomisation du carbone.
- Gerasimov, Ya. N.** Термодинамические свойства полиформатов двухвалентных металлов.
- Kubaschewski, O.** Determination of the dissociation pressures of solid solutions of oxygen in titanium, zirconium and vanadium.
- Bénard, J.** Constitution et stabilité des différents oxydes mixtes apparentés à Co_2O_3 .
- Robin, J.**
- Münster, A.** Coating of iron by high-melting titanium compounds.

*) Names in bold letters signify as a rule readers of papers

Andersen, P. F. The system $\text{MnCl}_2 - \text{LiCl}$.
 Giguère, P. A. Freezing-point diagram of the system deuterium
 Secco, E. A. oxide-deuterium peroxide.

15.00-17.00 Equilibria (cont.)

Lecture room 1.

Honorary Chairman: KLUMM, W.
 Presiding Chairman: FLOOD, H.
 Secretary: Björnsen, G.

Assarsson, G. A new sub-type of isothermal diagrams for the
 crystallization of solid solutions.
 Guggenheim, E. A. The interpretation of Mayer's formula for osmotic
 pressure.
 Högfeldt, E. Influence of compound formation on activity and
 activity factor curves for binary mixtures.
 Strohmeier, W. Experimentelle Untersuchungen zur Kettenassozia-
 tion von Fluorwasserstoff im Gaszustand.

AUGUST 4 - TUESDAY

09.00-12.00 General thermodynamics

Lecture room 1.

Honorary Chairman: GUGGENHEIM, E. A.
 Presiding Chairman: MUZZO, G.
 Secretary: BURBOMASS, G.

Kliis, A. The heat capacity of aqueous solutions.
 Bigeleisen, J. The effect of isotopic substitution on the entropy,
 enthalpy, and heat capacity of ideal gases. I. Systems
 in thermodynamic equilibrium. II. Chemically
 reacting systems.
 Koefoed, J. Melting and phase-structure (with particular regard
 to ice and water).
 Giacalone, A. Sul significato termodinamico delle "costanti
 chimiche convenzionali" di Nernst.
~~Nijman, V. N. On the thermodynamics of life processes.~~
 De Groot, S. R. Thermodynamics of irreversible processes in ro-
 tating systems.
 Holten, Jr, H.
 Honyman, G. J.

Group 12 A: Electrochemistry, electrode processes

JULY 29 - WEDNESDAY

14.00-17.00 Polarography

Lecture room 1.

Honorary Chairman: HEYROVSKÝ, J.

Presiding Chairman: LAITINEN, H. A.

Secretary: WÄHLIN, E.

- Heyrovský, J.** Oscillographic study of depolarization due to aluminium ions.
- Heyrovský, J.** The effect of gelatin in oscillographic polarography.
- Sartori, G.** Chemical constitution and polarographic behaviour.
- Brdička, R.** Evaluation of the rate constants of reactions involved in the polarographic electrode processes.
- Hans, W.** Polarographische Untersuchungen über Diffusion und Reaktionskinetik.
- Van Rysselberghe, P.** Two-step reduction of hydrogen peroxide at the dropping mercury cathode.
- Murdock, G. A.**

JULY 30 - THURSDAY

09.00-12.00 Polarography (cont.)

Lecture room 1.

Honorary Chairman: HEYROVSKÝ, J.

Presiding Chairman: SIMILANO, G.

Secretary: AURIVILLIUS, KARIN

- Sancho, J.** A study of the reversible and irreversible processes at the drop electrode.
- Thirsk, H. R.** The formation of insoluble mercury salts at a mercury anode.
- Delahay, P.** Theory of irreversible polarographic waves and its application to the study of electrode processes.
- Delahay, P.** Theory of electrolysis at constant current with partial or total control by diffusion. - Application to the study of complex ions.
- Delahay, P.** Influence of potential and pH on the kinetics of the electrolytic oxidation of metals.
- Stiehl, G. L.**
- Perry, J. A.**
- Berzins, T.**

- Lanza, P. A polarographic and coulometric study of some organic sulfonylates.
 Griggio, L.
 Giacometti, G. Relationships between polarographic constants and the structure of organic molecules. II. Polyenic aldehydes.
 Favero, P. Oscillographic polarography studies. Kinetics of the reaction between pyruvic acid and ammonia.

13.00 - 17.00 Electrode behaviour of complexes and solid salts

Lecture room I.

Honorary Chairman: DUBAY, P.
 Presiding Chairman: RINGDOM, A.
 Secretary: DYRSSEN, D.

- Konopik, Nelly Polarographie und Komplexechemie.
 Gerischer, H. Zur Kinetik der Entladung von Komplex-Ionen.
 Caglioti, V. Electrochemical behaviour of complexes.
 Jaenicke, W. Potentialmessungen als Untersuchungsmethode für Auflösungs Vorgänge schwerlöslicher Salze.
 Ishibashi, M. Controlled potential electroseparation and radio-active indication.

JULY 31 - FRIDAY

09.00 - 12.00 Polarization

Lecture room I.

Honorary Chairman: PIONTELLI, R.
 Presiding Chairman: LANZA, P.
 Secretary: MATISON, E.

- Strehlow, H. Über ladungsfreie Elektroden.
 Vetter, K. J. Die Unterteilung der Überspannung in Durchtritts-, Diffusions- und Reaktionsüberspannung.
 Lange, E. Über den Irreversibilitätsgrad von Polarisations-Effekten.
 Piontelli, R. The methods for measuring overvoltages.
 Guerci, C. Problemes electriques inherents aux mesures de polarisation.
 Karáulin, M. Ein experimenteller Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus der kathodischen Polarisation.
 Kirkov, P.

Fischer, H. Zum Mechanismus der Inhibition bei der katho-
dischen Wasserstoffabscheidung.
Heiling, H.
Knaack, M.
Reiser, H. J.
Franck, U. F. Über schnelle Elektrodenszillationen.

15.00-17.00 Corrosion

Lecture room L

Honorary Chairman: POURBAIX, M.
Presiding Chairman: RIUS MIRÓ, A.
Secretary: BYSTRÖM, ANN MARIE

Bianchi, G. Études des phénomènes de diffusion à l'aide des
modèles électriques. - Application à la corrosion
des métaux par aération différentielle.
Bertocci, U. Cinétique des réactions de déplacement des métaux.
Poli, G. Études sur le comportement électrochimique de l'or.
Pourbaix, M. Sur le comportement électrochimique du plomb,
Van Muylder, J. corrosion-protection cathodique-passivation.

Group 12 B: Electrochemistry, other fields

JULY 29 - WEDNESDAY

14.00-17.00 Acid-base equilibria

Lecture room M

Honorary Chairman: LATIMER, W. M.
Presiding Chairman: VITIEL, S.
Secretary: AGREST, A.

Mackor, E. L. The basicity of polynuclear aromatics.
Van der Waals, J. H.
Berg, T. G. O. The dissociation of acids in aqueous solution.
Seim, J. The hydrolysis of sodium silicate.
Carpén, G. Recherches sur le point isohydrique.
Crook, E. M. Thermodynamics of acid dissociations.
Ashby, J. H.
Datta, S. P.
Datta, S. P. Dissociation of magnesium salts of phosphate esters.
Cusworth, D. C.

JULY 30 - THURSDAY

09.00 - 12.00 Complex-formation equilibria. Glass electrodes.

Lecture room M

Honorary Chairman: SCHWARZENBACH, G.

Presiding Chairman: KOSORIK, NILLY

Secretary: RYDBERG, J.

- Schwarzenbach, G. Stability of complexes of the rare earth metals.
Dyrssen, D. Two-parameter equations for a complex-formation system.
Van Panthaleon van Eck, C. L. The stability of metal-ion complexes in aqueous solution.
Rasmussen, S. E. Formation of μ -hydroxodicobalt complexes in aged solutions of diaquabis (ethylenediamine) cobalt (III) nitrate.
Bjerrum, J.
Ramsey, J. B. Thermodynamics of dissociation of ion-pairs in non-aqueous media; influence of molecular structure of the ions and of the solvent molecules.
Blomgren, E. The conformity of the glass electrode with thermodynamic laws, particularly at variable temperature.
Tomíček, O. The potentiometric determination of sodium with a glass electrode.

13.00 - 17.00 Ion exchange

Lecture room M

Honorary Chairman: KOLTHOFF, I. M.

Presiding Chairman: TUSTIHO, H. J. C.

Secretary: HOGSTEDT, L.

- Forstling, W. Anion exchange and complex formation of hafnium in hydrochloric and hydrofluoric acid mixtures.
Dickel, G. Wärmetönung und Entropieänderung beim Quellen von Ionenaustauschern.
Holm, L. W. On the kinetics of ion exchange in ion exchange resins.
Sansoni, B. Über Elektronenaustauscher und Redox-Ionenaustauscher.

Karšulin, M. Über den Mechanismus des Basenaustausches
Stubičan, V. synthetischer Magnesium- und Natrium-Montmorillonite.

JULY 31 - FRIDAY

09.00-12.00 Concentrated electrolyte solutions. Non-isothermal cells

Lecture room M

Honorary Chairman: WYNNE-JONES, W. F. K.

Presiding Chairman: VAN RYSELBERGHE, P.

Secretary: FÖRSLING, W.

Wicke, E. Zur Thermodynamik konzentrierter Elektrolyt-
lösungen.
Eigen, M. Über die Kinetik von Ionenreaktionen in wässriger
Lösung.
Falkenhagen, H. Zur Theorie konzentrierter starker Elektrolyte.
Holtan Jr, H. Potentials in non-isothermal galvanic cells.
Haase, R. Soret-Effekt und EMK nichtisothermer galvanischer
Zellen.

13.00-17.00 Transport phenomena. Electrolytical processes

Lecture room M

Honorary Chairman: Wicke, E.

Presiding Chairman: KARŠULIN, M.

Secretary: BRUSA, ERNEST

Klemm, A. Methoden zur Darstellung von Lithium mit er-
höhtem und vermindertem ^6Li -Gehalt.
Klemm, A. Thermodynamik der Transportvorgänge in Ionen-
gemischen und ihre Anwendung auf isotonhaltige
Salze und Metalle.
Seith, W. Überführungsmessungen an Cr_2Al .
Wever, H.
Ehrlich, P. Thermisches Verhalten und Elektrolyse von Titan-
doppelchloriden.
Grjotheim, K. Über das elektrochemische Verhalten von Alumi-
nium und Natrium in Natrium-Aluminium-Fluorid-
schmelzen.

AUGUST 1 - SATURDAY

10.00-12.00 Electrolytical processes.

Lecture room M

Honorary Chairman: VALLENS, G.

Presiding Chairman: FISCHER, H.

Secretary: BYSTRÖM, ANN MARIE

- Andrieux, J. L.** Sur l'électrolyse des sels fondus.
- Simons, J. H.** The electrochemical process for the production of fluorocarbons.
- Simons, J. H.** Low velocity impact and charge exchange in gases at low pressure.
- Briner, E.** Sur le mécanisme et le rendement énergétique de production de l'acide au moyen de l'électrolyse.

Group 13: Surface chemistry

JULY 29 - WEDNESDAY

14.00-17.00 Liquid gas interfaces, especially monolayers

Lecture room P

Honorary Chairman: RIDEAL, E. K.

Presiding Chairman: VINEY, E. J. W.

Secretary: ANIASSON, G.

- Serck-Hanssen, K.** Evidence for the crystalline nature of certain monolayers.
- Stallberg-Stenhagen, S.** molecular films on water.
- Stenhagen, E.**
- Bruun, H.** Surface balance studies on rosin acid monolayers.
- Jordan, D. O.** Reactions in ketone monolayers.
- Tadayon, J.** Overturning and anchoring of monolayers.
- Rideal, E. K.**
- Defay, R.** Sur l'existence d'un palier dans la courbe d'évolution temporelle de la tension superficielle d'une solution.
- Aniasson, G.** The use of receding atoms in the study of the structure of soluble ionized surface layers.
- Steiger, N. H.**
- Lannu, O.**

Davies, J. T. The form of the diffuse ionic layer beneath charged
Rideal E. K. monolayers.
Davies, J. T. The shapes of some macromolecules at interfaces.
Stuke, B. Relaxationserscheinungen in Flüssigkeitsgrenzflä-
chen.

JULY 30 - THURSDAY

09.00--12.00 Solid/gas interfaces

Lecture room G

Honorary Chairman: DUBININ, M. M.

Presiding Chairman: CREMER, ERICA

Secretary: PÄÄK, T.

Yamaguchi, S. Structure of the oxide film formed on a metal
surface.
Suhrmann, R. Elektronische Wechselwirkung zwischen chemisor-
bierten Molekeln und adsorbierender Oberfläche.
Dubinin, M. M. Адсорбция газов и паров и структура адсор-
бентов
Karagounis, G. Eine Methode zur Bestimmung der inneren Ober-
fläche fein verteilter fester Stoffe.
Reyerson, L. H. Sorption and magnetic studies on some solid-gas
systems.
Joy, A. S. Adsorption on composite surfaces.
Schäfer, K. Über eine neue Methode zur Bestimmung der
partiellen Akkommodationskoeffizienten an festen
Oberflächen.
Riggert, K. H.

13.00--17.00 Solid/liquid interfaces. Detergents

Lecture room G

Honorary Chairman: ERWALT, P.

Presiding Chairman: YAMAGUCHI, S.

Secretary: ERWALT, L. G.

Manneskantz, Christina A surface-chemical method for locating minerals
in rocks.
Sillén, L. G.
Hayek, E. Chemismus der Kationenchromatographie.
Nieuwenhuis, K. J. Fluorescent bluing agents as corrosion erosion
catalysts.

Snell, E. D. The role of model systems in detergency.
Osprow, I.
Snell, Cornelia E. The role of soap films in radiolysis and decontamination.
Snell, E. D.
Sugita, H., G.
Stigman, S.

Group 14: Colloid Chemistry

JULY 31 - FRIDAY

09:00 - 12:00 General colloid chemistry

Lecture room G

Honorary Chairman: L. A. Mer, V. L.

Presiding Chairman: H. S. G.

Secretary: A. M. G., B.

- 09:00 **La Mer, V. K.** Recent researches on monodisperse colloids; preparation, measurement, and properties.
- 09:45 **Turkevich, J.** Light absorption and scattering of monodisperse colloidal gold.
Stevenson, P. C.
Garton, G.
- 09:55 Discussion.
- 10:10 **Hocking, C. S.** Induced migration of charged particles through porous membranes.
- 10:25 **Mason, S. G.** On the motions of model particles in velocity gradients.
Manley, R. St. J.
Trevelyan, B. J.
- 10:40 Discussion.
- 10:55 **Težak, B.** The precipitation processes as indicators for methicillin structures. The effect of mixture of electrolytes, of solvents, and of colloid substances.
Matijevic, E.
Schulz, K.
Kratohvil, J.
Wolf, R.
Cernicki, B.
- 11:10 **Ekwall, P.** Concentration limits in association colloid solutions.
- 11:20 **Milone, M.** Studies on the Laue diffraction of colloids with radio-active isotopes.
Cimini, G.
- 11:30 Discussion.

15.00-17.00 Structural problems in colloid chemistry.

Lecture room G

Honorary Chairman: PRISAC, P. H.

Presiding Chairman: TELAK, B.

Secretary: ADRIEVILLIUS, B.

- 15.00 Hess, K. Über Langperiodeninterferenzen bei synthetischen Fasern und über ein neues Fasermode.
- 15.30 Porod, G. X-ray low angle scattering investigations on dense colloid systems. The determination of the internal surface.
- 15.45 Riley, D. T. The use of radial distribution curves in the determination of the structure of polymers by X-ray diffraction.
- 16.00 Ellefsen, Ø. An approach to the solution of structure problems of organic chain polymers.
Bjørnhaug, A.
Tonnesen, B. A.
- 16.15 Discussion.

AUGUST 3 - MONDAY

09.00-12.00 Proteins and ion exchange resins.

Lecture room G

Honorary Chairman: EIDSSIE, J. T.

Presiding Chairman: BULLER, J. A. V.

Secretary: FLORES, P.

- 09.00 Lundgren, H. P. A new technique for determination of hydrogen bond interactions in protein and selected model systems.
Binkley, C. H.
- 09.45 Luck, J. M. Light and heavy histone.
Cook, H. A.
Eldredge, Noren
- 09.55 Fredericq, E. Courbes de titration de l'insuline et de ses fractions.
- 09.45 Talwar, G. P. Recherches sur la cinétique des réactions catalysées par des enzymes sous des pressions hydrostatiques élevées.
Machelsbrul, M.
Basset, J.
- 10.00 Discussion.

3-341427

33

- | | | |
|-------|----------------|---------------------------------------------------------------|
| 10.20 | Moore, S. | The chromatography of proteins on ion exchange resins. |
| 10.30 | Zimmermann, G. | Die Papierchromatographie der Serumproteine. |
| 10.45 | Grege, H. P. | Chelate ion exchange resins. |
| 11.10 | Olofsson, B. | Theory of ionic absorption on wool keratin. |
| 11.20 | Vrancken, M. | Polyamino-carboxylic acids. Synthesis and group interactions. |
| 11.30 | Smets, G. | Discussion. |

Group 15: Macromolecules

JULY 29 - WEDNESDAY

14.00-15.30 Introductory lectures.

Lecture room F

- | | | |
|-------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 14.00 | Staudinger, H. | Über die Entwicklung der makromolekularen Chemie zu einem neuen Zweig der organischen Chemie. |
| 14.45 | Mark, H. | Progress in the synthesis and characterization of macromolecules (with demonstrations). |

16.00-17.00 Polymerization processes.

Lecture room F

Honorary Chairman: MARK, H.
Presiding Chairman: BAWES, C. L. H.
Secretary: SVENSSON, A.

- | | | |
|-------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 16.00 | Melville, H. W.
Bevington, J. C.
Taylor, R. P. | The termination reaction in radical polymerization. |
| 16.25 | Bevington, J. C.
Bradbury, J. H.
Burnett, G. M. | A new method for the determination of the rate of initiation in radical polymerizations. |
| 16.45 | Melville, H. W.
Hicks, J. A. | The synthesis of block copolymers in a flow system. |
| 16.45 | | Discussion. |

JULY 30 - THURSDAY

09.00-12.00 Polymerization and degradation processes.

Lecture room F

Honorary Chairman: MILLVILLE, H. W.

Presiding Chairman: NASINI, A.

Secretary: OHRN, O.

- 09.00 **Smets, G.** Degradation of vinylpolymers in solution.
Tasset, G.
- 09.15 **Schneider, W. G.** On the nature of aldehyde polymerizations.
- 09.30 **Korshak, V. V.** О механизме реакции полимеризации.
Discussion.
- 09.40
- 10.00 **Lowe, A. J.** The polymerization of alkylene oxides.
Butler, D.
- 10.10 **Farthing, A. C.** Synthesis and properties of a new polyether:
Reynolds, R. J. Poly-3,3-bis-(chloromethyl)-1-oxahutene
Discussion.
- 10.20
- 10.40 **Alexander, F.** The role of free radicals in the degradation
Fox, M. of high polymers by ultrasonics and by high
speed stirring.
- 10.55 **Arfman, E. J.** The alleged catalytic effect of HCl on the
decomposition of polyvinylchloride at high
temperature.
- 11.05 **Arfman, E. J.** Thermal and oxidative decomposition of
polyvinyl chloride.
Discussion.
- 11.15
- 11.30 **Nieuwenhuis, K. J.** Improvement of the dirt suspending power
of NaCMC.
Discussion.
- 11.50

15.00-17.00 Polymerization and degradation processes.

Lecture room F

Honorary Chairman: MILLVILLE, H. W.

Presiding Chairman: BOLLAND, J. L.

Secretary: OHRN, O.

- 15.00 **Plesch, P. H.** Developments in the theory of cationic
polymerization.

- | | | |
|-------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 15-45 | Patat, F.
Cremer, E.
Bohleter, O. | Zur Frage der Carbanionpolymerisation.
Die Addition von Äthylenoxyd an Phenol. |
| 15-55 | Fisch, W.
Hofmann, W. | Über den Reaktionsmechanismus der Äthoxylinharze. |
| 16.05 | | Discussion. |

JULY 31 - FRIDAY

09.00—12.00 Properties and reactions of high polymers.

Lecture room F

Honorary Chairman: KCHS, W.

Presiding Chairman: SMITS, G.

Secretary: LINDQVIST, L.

- | | | |
|-------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 09.00 | Morawetz, H.
Gobran, R. | Properties of systems containing strongly interacting polymers. Osmotic pressure. |
| 09.25 | Bawn, C. E. H.
Wajid, M. A. | Thermodynamic properties of polystyrene solutions. |
| 09.50 | | Discussion. |
| 10.10 | Stuart, H. A. | Über die Bildung von Fibrillen und Sphäroliten aus Lösungen und Schmelzen mit Kettenmolekülen, mit Elektronenmikroskopbildern (nach Versuchen mit U. Viel und M. Hartmann). |
| 10.20 | Natta, G.
Danusso, F. | Sur la cinétique de la polymérisation du chlorure de vinyle en masse et en solution. |
| 10.30 | Bamford, C. H.
Toinpa, H. | New methods for calculating molecular weight distributions from polymerization kinetics. |
| 10.45 | | Discussion. |
| 11.00 | Stainsby, G.
Saunders, P. R.
Ward, A. G. | The preparation and properties of some gelatin fractions. |
| 11.10 | Bischoff, J. | The reversible gelation of concentrated polyacrylonitrile solutions. |
| 11.20 | Flory, P. J.
Garret, R. R.
Newman, S.
Mandelkern, L. | Thermodynamics of crystallization in high polymers. Cellulose trinitrate. |

- 11.30 Borello, E. Determination of the molecular structure of
Mussa, C. polythene by infrared spectrographic analysis.
11.40 Discussion.

15.00-17.00 Formation and properties of some special polymer systems.
Lecture room F

Honorary Chairman: KUHN, W.
Presiding Chairman: CHAMPETIER, G.
Secretary: LINDQVIST, L.

- 15.00 Kern, W. Synthese von Makromolekeln einheitlicher
Grosse.
15.25 Solms, J. Herstellung und Eigenschaften von Polyga-
Deuel, H. lakturonsaureamiden.
15.35 Discussion.
15.55 Lautsch, W. Über Fermentmodelle.
16.20 Paroshin, K. T. О циклическо-пептидном строении
белка
16.45 Discussion.

AUGUST 1 - SATURDAY

10.00-12.00 Formation and properties of some special polymer systems.
Lecture room F

Honorary Chairman: SCHULZ, G. V.
Presiding Chairman: LUNDGREN, H. P.
Secretary: NYGÅRD, B.

- 10.00 Micheel, F. Synthetische Kohlenhydrate-Eiweiss-Verbin-
dungen.
10.20 Frank, H. P. The lactam-amino acid equilibria for ethyl-
pyrrolidone and polyvinylpyrrolidone.
10.40 Discussion.
10.50 Jeanloz, R. The constitution of hyaluronic acid.
11.00 Gilbert, G. A. The degradation of amylose in water and
Bottle, R. T. alkali.
Greenwood, C. T.
Saad, K. N.

- 11.15 Discussion.
- 11.25 **Gustavson, K. H.** Interaction of vegetable tannins with polyamides as proof of the dominant function of the peptide bond of collagen for its binding of tannins.
- 11.40 **Robert, L.** Studies on aldehyde-protein interactions.
Penaranda, F. S. Reaction of aminoacids with lower aldehydes.
- 11.50 Discussion.

AUGUST 3 - MONDAY

09.00 - 12.00 Physical properties of high polymers.

Lecture room F

Honorary Chairman: Houwink, R.

Presiding Chairman: NATTA, G.

Secretary: VINK, H.

- 09.00 **Marshall, I.** Drawing of "Fervlene" and nylon (with film)
Thompson, A. B.
(presented by
Tuckett, R. F.)
- 10.00 **Müller, F. H.** Zur Kaltverreckung.
- 10.15 **Ueberreiter, K.** Order and melting of polythenes.
- 10.35 Discussion.
- 10.55 **Busse, W. F.** Gelation reactions of chlorosulfonated polyethylene solutions.
Billmeyer Jr, F. W.
- 11.05 **Liquori, A. M.** Molecular configuration of stretched polyisobutylene.
- 11.20 Discussion.
- 11.30 **Jenckel, E.** Transformation temperature and damping maximum in glasses, in particular in those of high polymers.
- 11.40 **Houwink, R.** The reinforcing effect of fillers in connection with tear-resistance of rubber.
- 11.50 Discussion.

15.00-17.00 Various problems concerning proteins and polymers.

Lecture room F

Honorary Chairman: HOTWINK, R.

Presiding Chairman: STAVELMAN, A. J.

Secretary: VINK, H.

- 15.00 Desreux, V. Spreading of some macromolecular compounds at low pressure.
Dieu, H.
- 15.10 Charlesby, A. The use of atomic radiation in the determination of molecular weights in long chain polymers.
- 15.20 Discussion.
- 15.40 Jullander, I. Solubility properties of ethylhydroxyethyl cellulose in mixtures of water and alcohols.
- 15.50 Allgén, L. G. A dielectric study of a carboxymethylcellulose in aqueous solution.
Koswall, Siv
- 16.15 Discussion.
- 16.30 Kovacs, A. Sur la variation isotherme du volume des hauts polymères solides.
- 16.50 Discussion.

AUGUST 4 - TUESDAY

09.00-12.00 Various problems concerning proteins and polymers.

Lecture room F

Honorary Chairman: OSNEY, J. L.

Presiding Chairman: DESREUX, V.

Secretary: ERIKSSON, I.

- 09.00 McMeeking, T. L. Partial specific volume of the protein and
Groves, M. L. water in β -lactoglobulin crystals.
Bipp, N. J.
- 09.25 Putnam, F. W. Ultracentrifugation of bacterial viruses.
- 09.45 Discussion.
- 09.45 Campbell, H. Polyvinylpyrrolidone. Distribution of molecular weights. Experimental methods and application.
Kane, P. O.
Ottewill, Ingrid G.
- 09.55 Campbell, H. Polyvinylpyrrolidone. A physical chemical study of its renal excretion.
Kane, P. O.
Ottewill, Ingrid G.

- 10.05 Berglund, D. T. On the solvation of high polymers in solution and its consequences for the concentration function of some physical properties.
Discussion.
- 10.15 Jensen, R. Application of an integrator in the calculation of diffusion coefficients.
- 10.30 Ambrosino, C. Electrophoretic studies on haemoglobin in Cooley's disease.
- 10.45 Fujita, H. A nonlinear diffusion in the diffusion cell (presented by N. Gralén).
Discussion.
- 11.05 Dicastro, G. Two-dimensional electrophoresis on paper.
- 11.20 Bannister, D. E. W. Chromatography of high polymers I: gradient elution analysis. The silicone polymers.
Phillips, C. S. G.
Williams, R. J. P.
- 11.30 Ceruti, A. Studies on the metabolism of phosphorus in the nucleic acids of vegetables.
Cetini, G.
Discussion.
- 11.50

Group 16: Kinetics

JULY 29 - WEDNESDAY

14.00-17.00 Heterogeneous reactions.

Lecture room D

Honorary Chairman: TAYLOR, H. S.
Presiding Chairman: STRANSKI, I. N.
Secretary: WESTERMARK, T.

- Bonhoeffer, K. F. Zur Kinetik reizbarer Systeme.
Schwab, G.-M. Der elektronische Mechanismus der heterogenen Katalyse
- Schuit, G. C. A. Catalytic activity in relation to metal properties.
Rijnders, G. W. A.
- Hauffe, K. Die Chemisorption von Gasen an Halbleitern.
Hauffe, K. Der Einfluss der Elektrotenfehlordnung oxydischer Katalysatoren auf heterogen katalysierte Gasreaktionen.
- De Boer, J. H. The behaviour of hydrogen atoms on surfaces.
Van Steenis, J.

40

Turkevich, J. The catalytic addition of deuterium to olefin hydro-
carbons.
Bond, G.
Shivler, D.
Thompson, S. O.

JULY 30 - THURSDAY

09.00 - 12.00 Heterogeneous reactions (cont.).

Lecture room D

Honorary Chairman: SCHWAB, G. M.

Presiding Chairman: TURKEVICH, J.

Secretary: ALIN, B.

Natta, G. Adsorption activée de l'oxyde de carbone et de
l'hydrogène et cinétique de la synthèse du méthanol.
Scatturin, VI. Multivalent metallic compounds as catalysts for the
oxidation of hydrocarbons in a liquid phase.
Scoffone, L.
Bokhoven, C. Diffusion and reaction rate in porous catalysts.
Hoogschagen, J.
Quinet, Marie-Louise Etude physico-chimique des vitesses de réactions
dans les corps poreux et les suspensions ou les boues
de viscosité anormale.
Rathje, W. Die Keimbildung an Ionen in Dämpfen.
Stranski, I. N.
Plieth, K. Der Einfluss der Struktur der Arsenitoxyside auf
ihre Verdampfungs- und Lösungsgeschwindigkeiten.
Becker, K. A.
Stranski, I. N.

13.00 - 17.00 Homogeneous reactions.

Lecture room D

Honorary Chairman: DASCH, F.

Presiding Chairman: PEDERSEN, K. J.

Secretary: DYERSEN, MARGARETA

Careri, A. Homogeneous kinetics of the reaction
Boato, G. $H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$
Cimino, A.
Molinari, E.
Volpi, G. G.

- Brandt, P.** The reaction of ethylene with metal ions in aqueous solution.
- Bell, R. P.** Kinetics of the hydrolysis of esters.
- Bruylants, A. L. G.** Kinetic study of the hydrolysis of aliphatic amides.
- Véne, J.** Cinétique de l'ouverture et de la fermeture de cycles lactoniques en série aromatique.
- Tiroulet, J.**

JULY 31 - FRIDAY

09.00-12.00 Homogeneous reactions (cont.).

Lecture room D

Honorary Chairman: CHRISTIANSEN, J. A.
Presiding Chairman: KILBIAAR, J. A. A.
Secretary: RINGLUND, T.

- Tommila, E.** Some observations concerning solvent influences in chemical kinetics.
- Kornblum, N.** The kinetics and mechanism of the base-catalyzed decomposition of α -phenylethyl-t-butyl peroxide and α -phenyl- α -deuterio ethyl t-butyl peroxide.
- Clark, Sh. L.**
- Fornberg, G.** Kinetic study of ring-closure of *o*-chlorosubstituted alcohols by alkaline hydrolysis.
- Kroch, F. H.** The reaction of alkylene oxides with hydroxyl groups.
- Butler, D.**
- Lowe, A. J.**
- Weibull, B.** Kinetics of the consecutive reactions between ethylene oxide and water or ethanol.
- Nycander, B.**
- Fisch, W.** Über den Verlauf der alkalischen Kondensation von Epichlorhydrin mit zweiwertigen Phenolen.
- Katchalsky, A.** Interaction of polymeric bases with aldoses.
- Sharon, N.**

13.00-17.00 Homogeneous reactions (cont.).

Lecture room D

Honorary Chairman: TOMMILA, E. A.
Presiding Chairman: BELL, R. P.
Secretary: SUMI, J.

- Berglund-Larsson, Ulla** Measurement of the isotope effect in aromatic sulphonation.

Melander, L. C. S. Mechanism of aromatic sulphonation.
 Simonetta, M. The kinetics and mechanism of nucleophilic substitution in nitrochloronaphthalenes.
 Favini, G.
 Mackor, E. L. The deuteriation of deuterated aromatic.
 Van der Wals, J. H.
 Pino, P. The kinetics of the decomposition of isoxazole derivatives in alkaline solution.

Group 17: Reactions of free radicals

AUGUST 1 - SATURDAY

10.00 - 12.00 Radiation chemistry

Lecture room D

Honorary Chairman: STACH, E. W. R.

Presiding Chairman: BRODA, E.

Secretary: RYDBERG, J.

Spinks, J. W. T. Reactions of radicals produced by betatron radiations.
 Hummel, R. W.
 Freeman, N. N.
 Var. Cleave, A. B.

Weiss, J. The mechanism of the decomposition of water by ionising radiations.

Herr, W. Reaktionen der durch (n, γ)-Prozess und Isomeren-
 ubergang entstandenen Rückstossatome in Rhenium
 Salzen.

Daniels, E. Thermoluminescence of crystals.

Watermark, T. A physico-chemical discussion of the stopping of
 fast electrons in matter.

AUGUST 3 - MONDAY

09.00 - 12.00 Photochemical reactions.

Lecture room D

Honorary Chairman: BOSHUIJER, K. F.

Presiding Chairman: WEISS, J.

Secretary: DAKSEN, MARGARITA

Schenck, R. Bedingungen und Gang der Photosynthese.

Bolland, J. L. The photosensitized oxidation of alcohols.

Cooper, H. R.

- Förster, Th. Zur Photochemie einfacher aromatischer Verbindungen.
- Steacie, E. W. R. Photolysis of metal alkyls and azo compounds.
- Conway, B. E. The liberation of inorganic phosphate from phosphate esters by photochemically generated hydroxyl radicals.
- Butler, J. A. V.
- Bremer, Thérèse Mécanisme de l'oxydation lumineuse des hydrazides phthaliques.

15.00-17.00 Other free radical reactions
Lecture room D

Honorary Chairman: PANLTH, F. A.
Presiding Chairman: KARAGOUNIS, G.
Secretary: KILBERGAARD, P.

- Le Roy, D. J. The kinetics of the reaction of hydrogen atoms with methane.
- Marin, H. Reaktionskinetische Untersuchungen an den Systemen $\text{ClO}_2\text{-NO}_2$ und $\text{ClO}_2\text{-NO}$ (Beitrag zur Kenntnis des OCl-Radikals).
- Gosselain, P. A. Halogénéation atomique.
- Khan, N. A. Free radical mechanism in ordinary autoxidation and chemical and biological oxidation.
- Williams, H. L. Comparison of the kinetics of the reactions between iron(II) and hydroperoxides based upon cumene and cyclohexane.
- Orr, R. J.

Group 18: Structure of matter

JULY 29 - WEDNESDAY

14.00-17.00 Periodic system, Atomic arrangement.
Lecture room C

Honorary Chairman: HASSEL, O.
Presiding Chairman: BÉCARD, J.
Secretary: BUCK, T.

Rasmussen Jr, J. O. The electronic configurations of actinide elements.

Seaborg, G. T.

- | | |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Lepsius, R. | Prinzipielle Betrachtungen im periodischen System der Elemente; Beziehungen zwischen Atomhülle und Atomkern. |
| Asunmaa, S. K. | |
| Bastiansen, O. | A re-investigation of the structure of cyclo-octatetraene using the new Oslo electron diffraction apparatus. |
| Hedberg, K. | |
| Smedvik, Lise | |
| Hassel, G. | Stereochemistry of cyclohexane. |
| Zhdanov, G. S. | Кристаллохимия роданидов металлов. |
| Zvonkova, Z. V. | |
| Liquori, A. M. | Intramolecular and hydrogen bonds in <i>p</i> -amino α -methyl acid. |
| Giacomello, G. | |
| Bertinotti, F. | |
| Liquori, A. M. | Configuration of the amide bond in <i>N</i> -disubstituted amides. |
| Giacomello, G. | |
| Marinacci, G. | |

JULY 30 - THURSDAY

09.00-12.00 Atomic arrangement (cont.). Electronic structure.

Lecture room O

Honorary Chairman: PAULING, L.
Presiding Chairman: ZHDANOV, G. S.
Secretary: EDSTRAND, MAJA.

- | | |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Ketelaar, J. A. A. | Stability of molecular complexes. |
| Dallinga, G. | X-ray analysis of some liquid complexes. |
| Langenbeck, W. | Komplexbildung und sterische Hinderung. |
| Clat, E. | The significance of Kekulé structures on the stability of aromatic hydrocarbons. |
| Jennen, J. J. | Electronic structure of azulene. |
| Bergmann, E. D. | Polar and polarizable C=C double bonds. |

13.00-17.00 Electronic structure (cont.).

Lecture room O

Honorary Chairman: PAULING, L.
Presiding Chairman: CROATTO, U.
Secretary: EDSTRAND, MAJA.

- | | |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Bocello, E. | Theoretical calculation of normal frequencies of the oxiazolic nucleus. |
| Nocilla, S. | |

- Costa, G.** Tautomeria e mesomeria del 2-amino-benzotiazolo e derivati sostituiti.
Lippert, E. Der Einfluss des Lösungsmittel auf die Elektronen-Struktur von Farbstoffen.
Speroni, G. Dipole moments of aromatic nitrile oxides.

Group 19: Other fields of physical chemistry

JULY 31 - FRIDAY

09.00 - 12.00 Spectra, Photochemistry.

Lecture room O

Honorary Chairman: DE BOER, J. H.

Presiding Chairman: NÄSÄNEN, R.

Secretary: HILJANEN, SIROKA

- Zelikoff, M.** Absorption coefficients of atmospheric gases in the vacuum ultraviolet.
Watanabe, K. Absorption coefficients of N_2O and NO in the Schumann region (presented by **M. Zelikoff**).
Marmo, F. F.
Watanabe, K.
Inn, E. C. Y.
Broida, H. P. Rapid and precise analysis of D_2O-H_2O mixtures by optical spectroscopy.
Mangini, A. Observations on the u. v. spectra of aryl-sulphides and -sulphones.
Passerini, R.
Andrisano, R. U. V. absorption spectra of furan mono- and di-carboxylic acids and their esters.
Pappalardo, G.
Roe, E. M. F. The effect of low temperatures and of solvents on the spectrum of *trans*-stilbene.

13.00 - 17.00 Spectra, Photochemistry (cont.)

Lecture room O

Honorary Chairman: BERGMANN, P. D.

Presiding Chairman: ROLLA, M.

Secretary: LARSSON, L.

- Gagnon, P. E.** Synthesis, potentiometric titrations and ultraviolet absorption spectra of 5-pyrazolones.
Boivin, J. L.
Bergmann, L. Ein Ultrarotspektrograph für Forschungszwecke.

Lütke, W. Ultrarot-Untersuchungen an Nitroso-Verbindungen.
Noddack, W. Über die Farbstoffe des menschlichen Auges.

AUGUST 1 - SATURDAY

10.00 - 12.00 Spectra. Photochemistry (cont.).

Lecture room O

Honorary Chairman: BERGMANN, E. D.

Presiding Chairman: SETH, W.

Secretary: WIDMARK, G.

Schenck, G. O. Über die photochemische Erregung der Schnerven
als Analogon der Photosynthese in den Pflanzen.
Schenck, G. O. Die Erregung der Nerven als Umkehr der Zellat-
mung.
Siaude, H. Oxydationsprodukte als Adsorptionsvermittler bei
der photographischen Entwicklung.
Hirshberg, Y. Photochromism and the study of internal transitions
in some complex organic molecules.

AUGUST 3 - MONDAY

09.00 - 12.00 Various topics.

Lecture room O

Honorary Chairman: NODDACK, W.

Presiding Chairman: CLAR, E.

Secretary: MULLER, B.

Broda, E. Determination of radiocarbon with the gas counter.
Götze, H. Versuche zum Verhalten hochpolymerer Phosphate
im Saugerierorganismus untersucht mit radioaktiv
markierten Substanzen.
Noddack, Ida Trennung der seltenen Erden im inhomogenen
Magnetfeld.
Gillani, D. G. Accurate measurement of heat conductivity coef-
ficients.
Beckey, H. D. Trennung isotoner Moleküle in der Gleichstrom-
Glimmentladung.
Grah, W. E. Spectrophotometric studies on vitamin B₁₂.
Wokes, F.
Baxter, Nora
Horsford, Janet

AUGUST 3 - MONDAY

15.00-17.00 Various topics (cont.).

Lecture room O

Honorary Chairman: NODDACK, W.

Presiding Chairman: BOYO, G. E.

Secretary: FOWSLING, H.-E.

- Sjöstrand, F. S.** Routine preparation of ultrathin sections (thickness about 200 Å) for the study of biologic structures at macromolecular dimension by means of high-resolution electron microscopy.
- Othmer, D. F.** The analogies and interdependency of physical and chemical properties.
- Benenati, R. E.**
- Dhar, N. R.** Value of organic matter and calcium phosphate for nitrogen fixation.
- Iliceto, A.** On the heterogeneous system: polyoxymethylene-aqueous formaldehyde solution.
- Hess, K.** Grenzflächen, Oberflächen und Volumphasen in Weizenkorn und Mehl.

AUGUST 4 - TUESDAY

09.00 - 12.00 Various topics (cont.)

Lecture room O

Honorary Chairman: GRUBER, EDNA

Presiding Chairman: PEISER, H. A.

Secretary: MONTESKALEZ, CHRISTINA

- Cañavate, J. H.** Nuevas argentometrias de haluros con indicadores básicos de oxidación.
- Sierra, F.**
- Romojaro, F.** Argentometrias de mezclas de haluros con indicadores de oxidación.
- Sierra, F.**
- Rabinowitch, E.** Spectroscopy of chlorophyll.
- Holt, A. S.**
- Jacobs, E. E.**
- Kromhout, R.**
- Drechsler, M.** Bindungsenergien und Oberflächendifusion bei der Van der Waals'schen Adsorption an Einkristalloberflächen von Metallen.
- Drechsler, M.** Oberflächendifusion an Einkristalloberflächen. (Film).

Croatto, U.	Anomalous mixed crystal in the investigation of disordered lattices.
Brino, M.	
Croatto, U.	The real valency of antimony in the halide hypochlorites.
Turco, A.	
Riccoboni, L.	Thermodynamic investigation of liquid copper-cadmium system.
Genta, V.	

SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF WOOD AND WOOD CONSTITUENTS

Opening and closing sessions and plenary lectures.

JULY 29 - WEDNESDAY

14.00 - 15.00

Lecture room II

Opening session of the Symposium

Address of welcome by the President of the Symposium.

Plenary lecture: FRIEDENBURG, K. Über die Konstitution des Lignins.

JULY 31 - FRIDAY

09.00 - 10.00

Lecture room II

Honorary Chairman: BUTENANDT, A.

Plenary lecture: RYZICKA, L. From abietic acid to lanosterol.

AUGUST 3 - MONDAY

16.00 - 17.00

Lecture room II

Closing session of the Symposium

Honorary Chairman: FRIEDENBURG, K.

Plenary lecture: LEWIS, H. F. Current problems affecting the wider use of wood as a technical raw material.

Closing ceremonies.

4-111227

49

Group 21: Minor constituents of wood

JULY 29 - WEDNESDAY

15.00 - 17.00

Lecture room E

Honorary Chairman: KARRER, P.

Presiding Chairman: ROBERTSON, A.

Secretary: LINDBERG, B.

Venkataraman, K. Chromone derivatives occurring in wood.
Hattori, S. Flavonoids of the woods of *Prunus* species.
Swain, T. The separation and identification on a micro scale of flavonoid compounds in plant extracts.
Schmidt, O. Th. The constitution of corilagin, a natural tannin.
Flaig, W. Beitrag zur Bildungsmöglichkeit von Huminsäuren aus Lignin.

JULY 30 - THURSDAY

09.00 - 12.00

Lecture room E

Honorary Chairman: VENKATARAMAN, K.

Presiding Chairman: SCHOLPP, C.

Secretary: LINDVILDT, G.

Erdtman, H. Heartwood constituents of conifers (45 min.).
King, F. E. Hardwood extractives, their interest and potential value.
Simonsen, J. L. value.
Robertson, A. Pigments of the "insoluble red" woods.
Whalley, W. B.
Lindberg, B. Dehydroguaiaretic acid by dehydrogenation of isoeugenol.
Hartwell, J. L. The chemistry of tumor-necrotizing agents isolated from conifers.
(To be read in title only.)

14.00 - 17.00

Lecture room E

Honorary Chairman: HATTORI, S.

Presiding Chairman: JELLEN, P. L.

Secretary: CARLSSON, B.

50

- Schrecker, A. W. The configuration of podophyllotoxin.
(To be read in title only.)
- Schmid, H. Fulvoplumierine, the first natural fulvene.
- Jack, J. Leucoanthocyanidins from the root bark of *Celastrus*
Johnson, A. W. *dispermus*.
- Todd, A. R.
- Mentzer, C. Recherches structurales sur les constituants mineurs
des extraits de bois.
- Brink, N. Structural studies on glaucarubin, an amoebicidal
agent from *Simarouba glauca*. (To be read by
Trenner, N. R.)
- Purves, C. B. Action of liquid ammonia at 74° on solvent-extracted
white spruce bark (*Picea glauca*).
- Jensen, W. Studies on suberin.

JULY 31 - FRIDAY

10.00—12.00

Lecture room E

Honorary Chairman: HILBRON, I.

Presiding Chairman: PRELOG, V.L.

Secretary: WAGHTMASTER, C. A.

- Sorm, F. Some recent advances in the sesquiterpene field
(43 min.).
- King, F. E. Investigations on resin acids from *Platymenia*
reticulata and from *Louapeva* species.
- Halsall, Th. The constituents of the wood-rotting fungus,
Polyporus betulinus.

14.00—17.00

Lecture room E

Honorary Chairman: HILBRON, I.

Presiding Chairman: SORM, F.

Secretary: JOSSON, A.

- Nozoe, T. Some reactions of thujaplicins and structure of
chamenol-B.
- Duff, S. R. The heartwood constituents of *Chamaecyparis Noot-*
Latensis.

Robertson, M. Structure of norkatin, and other tropolones by X-ray diffraction methods. (To be read in title only.)
 Di Modica, G. Studies on the heartwood of *Cupressus sempervirens* L. Isolation of a new oxygen containing substance
 Ramage, G. Caryophyllene.
 Treibs, W. Untersuchungen in der Camphanreihe.
 Toivonen, N. J. Über die gegenseitigen Umwandlungen von Verbindungen der Fenchol- und Isofencholreihe.
 Bain, J. P. Composition of sulfate turpentine produced in the US.

AUGUST 3 - MONDAY

09.00-12.00

Lecture room E

Honorary Chairman: ADAMS, R.
 Presiding Chairman: STACEY, M.
 Secretary: WICKHAM, B.

Hirst, F. Structural relations in the xylan group (45 min.).
 Dillon, T. The constitution of gum arabic.
 Nicholls, R. The constitution of canadian tall oils.
 Anderson, A. B. Increasing extractive content in trees.

14.00-16.00

Lecture room E

Honorary Chairman: ADAMS, R.
 Presiding Chairman: SCHMIDT, O. TH.
 Secretary: THOMAS, O.

Schöpf, C. Zur Biogenese der Alkaloiden der Angosturamaride.
 Julian, P. L. Studies in the indole series. XVII. On the constitution of several alkaloids and related natural products via the 3-alkylation of oxindoles.
 Openshaw, H. Some observations on the structure of aspidospermine, the alkaloid of quebracho blanco bark.
 Sandermann, W. Harzsäuren als Ausgangsmaterial für die Synthese pharmakologisch interessanter Verbindungen und Zwischenprodukte.

Group 22: Cellulose and pulp

CELLULOSE

Honorary Chairman: SFAUDINGER, H.

Presiding Chairman: KAVIRAGILVA, E. D.

KRATKY, O.

WOLFROTH, M.

Discussion leader: WARD JR, K.

Secretaries: STENIUS, A.

STOCKMAN, L.

JULY 29 - WEDNESDAY

15.00-17.00

Lecture room 11

Frey-Wyssling, A. Aggregation and individuality of the submicroscopic elementary fibrils of cellulose.

Weidinger, A. X-ray small angle scattering in rayons.

Wellard, H. J. Variation in the lattice spacing of cellulose.

Højendahl, K. The dielectric anisotropy of wood.

JULY 30 - THURSDAY

09.00-12.30

Lecture room 11

Schultz, G. V. Über den chemischen Aufbau der nativen Cellulose (30 min.)

Marz, M.

Meyerhoff, G.

Feher, I.

Sharples, A. The acid hydrolysis of cellulose and its relation to structure.

Linderot, J. Hydrolytic degradation and crystallinity of cellulose.

Gralen, N.

Rånby, B. G. The mercerization of wood and cotton cellulose.

Ant-Wuorinen, O. The effect of high pressure on the crystallinity of cellulose.

Stacey, M. The cellulose of *Acetobacter acetigenum*.

Barclay, K. S.

Bourne, E. J.

Webb, M. G.

Honorary Chairman: OTT, E.
Presiding Chairmen: BREDER, H. L.,
CORRIJN, J.
Secretary: JANSSON, L.

15.00 - 17.00

Lecture room R

Hess, K.	Xanthogenierung und Lösung der Cellulose (45 min.).
Heikens, D.	Dichroism of dyed regenerated cellulose fibres. Discussion.

09.00 - 12.00

Lecture room 11

Malini, C.	Chemical reactions in the making of cellulose acetate.
Blume, R. C.	Effect of medium in the acetylation of cellulose.
Swezey, F. H.	
Garetto, G.	The reactivity of cellulosic materials for acetylation.
White, B. B.	Mannan content of purified wood pulp and its
Steinmann, H. W.	relationship to cellulose acetate properties.
Work, R. W.	
Garetto, G.	The determination of per cent combined acetic-acid
Ruffino, A.	content of the cellulose acetate.

Jahn, E. C. Grafting polymers on cellulose.
Walcher, I.
Burroughs Jr, R. Discussion on the acetylation of wood cellulose.

PULP PROPERTIES

Honorary Chairman: CESTOLA, G.
Presiding Chairman: KNEWSTON, J. J. C.
 Richter, G. A.
Secretary: Berner, P. O.

AUGUST 3 - MONDAY

13.30 - 16.00

Lecture room H

Klauditz, W. Die chemisch-physikalische Wirkung der Hemicellulose bei der Papierbildung.
Giertz, H. W. The influence of the amount of pulp hemicellulose on papermaking properties.
Grant, J. The importance of non-woody fibres in the chemical technology of cellulose.
Vène, J. Influence des impuretés minérales des pâtes de bois sur les propriétés électriques des papiers correspondants.
Courtet, J.
Ekwall, P. Surface-chemical studies of the condition for rosin sizing of paper.
Bruun, H.
Steenberg, B. A hydrodynamic approach to the pulp beating process.
Pettersson, S.

Group 23: Lignin and pulping

WOOD

Honorary Chairman: MAAS, O.
Secretary: GRAN, G.

JULY 29 - WEDNESDAY

15.00 - 17.00

Lecture room R

v. Wack, A. Über den Methoxylgehalt des Fichtenholzes.

Traynard, Ph. The existence of carbohydrate units in the molecules
 Ayrault, A. M. of some extracted lignins.
 Eymery, A.
 Richtzenhain, H. Ein Beitrag zur Frage der Existenz von Lignin-
 Kohlenhydrat-Bindungen.
 Lange, P. W. Relative mass distribution within the cell wall of
 spruce and birch.

LIGNIN

Honorary Chairman: FREUDENBERG, K.
 Presiding Chairmen: PURVES, C. B.
 v. WACER, A.
 Discussion leader: ADLER, E.
 Secretary: HAGGROTH, S.

JULY 30 - THURSDAY

09.00 - 12.00

Lecture room T

Kratz, K. Über Assimilationsversuche mit ^{14}C und die
 Synthese mit ^{14}C markierten Coniferins.
 Nord, F. F. On the structure of native lignin and the mechanism
 of lignification.
 Pew, J. C. Nitrobenzene oxidation of some lignin model com-
 pounds.
 Traynard, Ph. The lignin distribution in the plant cell wall studied
 Ayrault, A. M. by chemical treatments.
 Robert, A.
 Eymery, A.
 Kunzler, V.
 Richtzenhain, H. Abbau von Lignin und Ligninmodellsubstanzen mit
 Alfredsson, B. Natriumhypochlorit.
 Fuchs, W. Investigations concerning lignin and wood.

14.00 - 17.00

Lecture room T

Mikawa, H. *p*-hydroxybenzyl ethers as lignin model.
 Aulin-Erdtman, Gun- Phenolic elements in lignin.
 hild M. E.

Gierer, J. Die Reaktion von "native lignin" mit Chinon-
monochlorimid.

Adler, E. Studies on the reactive groups of lignin.
Gierer, J.

Lindgren, B. O. A new model substance for the B₂ groups in lignin.
Gollath, Marit
Sædén, Ulla

AUGUST 1 - SATURDAY

09.00 - 12.00

Lecture room 11

Brauns, F. E. General discussion on lignin, opened by:
Unsolved problems in lignin chemistry.

PULPING

Honorary Chairman: WANG, S.

Presiding Chairmen: HOLZER, W. F.

MULLER-GLAUB, H.

Secretary: HAGGLUND, S. E.

JULY 31 - FRIDAY

14.30 - 17.00

Lecture room 11

Richter, G. A. Delignification by sulfurous acid solutions.

Jahn, E. C. Delignification of aspen by neutral sulfite.
Sanyer, N.

Aries, R. Technology of neutral sulfite liquor recovery by the
sulfox process.
Pollak, A.

Enkvist, T. The reactions of the sulfur compounds during sub-
sulfate pulping.

Andersen, L. H. A micro and ultramicro method for determination
of sulfur in organic compounds, e.g. in thiophenols.

Lindberg, J. Paper partition chromatography of ether soluble
degradation products of various thiophenols.

Venemark, E. A comparison between the influence of cyanide and
sulfide on the alkaline delignification.

LIGNIN UTILIZATION

Honorary Chairman: SAUNDEN, J. R.

Secretary: HALL, L.

AUGUST 3 - MONDAY

10.00-12.00

Lecture room T

Sorgato, I.

Chemical reactions in the lignin moulding.

Ottmer, D. F.

New lignin addition compounds of sulfur and cresol

Ricciardi, L. G.

as bonding agents for wallboard from sawdust.

Discussion.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY
XVIIIth GENERAL CONFERENCE

Conference rooms I—VII are situated in the Students' Union House (entrance S, see map) and Conference rooms VIII—XIII and G in the Royal Institute of Technology (entrances I and G).

The offices of Professor *Tiselius* and Professor *Delaby* are situated close to the Congress Bureau. For further information, please inquire at the information desk in the Congress Bureau.

SCHEDULE OF MEETINGS

	Day	July	Aug.	Time	Room	Remarks
Council of the Union						
Council Meeting.....	Wednesday	29		16.00—18.00	G	
	Tuesday		4	09.00—12.00	G	
Bureau of the Union	Tuesday	28		16.30—18.00	I	
	Tuesday		4	14.00—15.30	I	a
Executive Committee of the Union.....	Tuesday	28		15.00—16.30		b
	Tuesday		4	15.30—17.00		a, b
Physical Chemistry Section						
Section Meeting.....	Monday		3	17.00—18.00	G	
Committee of Section..	Thursday	30		09.00—12.00	IV	
	Monday		3	15.00—17.00	IV	
Commissions:						
Symbols and Terminol- ogy.....	Thursday	30		15.00—17.00	IV	
	Friday	31		15.00—17.00	IV	
	Monday		3	09.00—12.00	IV	
Thermodynamics.....	Friday	31		09.00—12.00	VI	
Experimental Thermo- chemistry	Wednesday	29		14.00—16.00	VI	
	Thursday	30		09.00—12.00	VI	
Electrochemistry.....	Saturday		1	14.00—15.00	II	
	Monday		3	09.00—12.00	II	
	Monday		3	15.00—17.00	II	

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY
XVIIIth GENERAL CONFERENCE

Conference rooms I--VII are situated in the Students' Union House (entrance S, see map) and Conference rooms VIII--XIII and G in the Royal Institute of Technology (entrances I and G).

The offices of Professor *Tietlin* and Professor *Delaly* are situated close to the Congress Bureau. For further information, please inquire at the information desk in the Congress Bureau.

SCHEDULE OF MEETINGS

	Day	July	Aug.	Time	Room	Remarks
Council of the Union						
Council Meeting.....	Wednesday	29		16.00 - 18.00	G	
	Tuesday		4	09.00 - 12.00	G	
Bureau of the Union	Tuesday	28		16.30 - 18.00	I	
	Tuesday		4	14.00 - 15.30	I	a
Executive Committee						
of the Union.....	Tuesday	28		15.00 - 16.30		b
	Tuesday		4	15.30 - 17.00		a, b
Physical Chemistry Section						
Section Meeting.....	Monday		3	17.00 - 18.00	G	
Committee of Section..	Thursday	30		09.00 - 12.00	IV	
	Monday		3	15.00 - 17.00	IV	
Commissions:						
Symbols and Terminology.....						
	Thursday	30		15.00 - 17.00	IV	
	Friday	31		15.00 - 17.00	IV	
	Monday		3	09.00 - 12.00	IV	
Thermodynamics.....	Friday	31		09.00 - 12.00	VI	
Experimental Thermochemistry.....						
	Wednesday	29		14.00 - 16.00	VI	
	Thursday	30		09.00 - 12.00	VI	
Electrochemistry.....	Saturday		1	14.00 - 15.00	II	
	Monday		3	09.00 - 12.00	II	
	Monday		3	15.00 - 17.00	II	

	Day	July	Aug.	Time	Room	Remarks
Macromolecules.....	Tuesday	28		14.00-17.00	X	
	Saturday		1	13.00-15.00	XII	c
	Monday		3	15.00-17.00	X	
Reaction Kinetics.....	Friday	31		09.00-12.00	V	
	Saturday		1	10.00-12.00	V	
Phys-Chem. Data and						
Stds (mixed).....	Wednesday	29		14.00-16.00	IV	
	Friday	31		09.00-12.00	IV	
	Saturday		1	10.00-12.00	IV	
Radioactivity (mixed)...	Thursday	30		09.00-12.00	II	
	Friday	31		15.00-17.00	I	
	Saturday		1	10.00-12.00	II	
Inorganic Chemistry Section						
Commissions:						
Nomenclature.....	Thursday	30		09.00-12.00	V	
	Friday	31		15.00-17.00	V	
High Temperatures...	Thursday	30		15.00-17.00	III	
	Saturday		1	10.00-12.00	III	
Geochem. Loc. Ele-						
ments.....	Friday	31		09.00-12.00	I	
	Monday		3	09.00-12.00	V	
Organic Chemistry Section						
Committee of Section...	Thursday	30		09.00-11.00	III	
	Monday		3	15.00-17.00	III	
Commission on Nomen-						
clature	Thursday	30		15.00-17.00	VII	
	Friday	31		10.00-12.00	VII	
	Friday	31		15.00-17.00	VII	
	Saturday		1	10.00-12.00	I	d
	Monday		3	09.00-12.00	I	d
Biological Chemistry Section						
Section Meeting.....	Thursday	30		10.00-12.00	VIII	
	Monday		3	15.00-16.00	VIII	
Committee of Section...	Thursday	30		09.00-10.00	VII	
	Monday		3	16.00-17.00	VII	
Commissions:						
Nomenclature	Thursday	30		15.00-17.00	II	
	Friday	31		10.00-12.00	II	

	Day	July	Aug.	Time	Room	Remarks
	Friday	31		15.00-17.00	II	
	Saturday		1	10.00-12.00	I	c
	Monday		3	09.00-12.00	I	c
Protein Standards.....	Thursday	30		15.00-17.00	V	
	Friday	31		15.00-17.00	III	
	Monday		7	09.00-12.00	III	
Clinical Chemistry....	Friday	31		10.00-12.00		f
	Saturday		1	10.00-12.00		f
	Monday		3	09.00-12.00		f
Analytical Chemistry Section						
Section Meeting.....	Monday		3	15.00-17.00	XII	
Committee of Section..	Thursday	30		09.00-12.00	I	
Commissions:						
Analytical Reactions..	Thursday	30		15.00-17.00	I	
	Saturday		1	10.00-12.00	VII	
Phys-Chem. Analytical						
Data.....	Friday	31		10.00-12.00	III	
	Monday		3	09.00-12.00	VII	
Microchemistry.....	Friday	31		15.00-17.00	VIII	
	Monday		3	09.00-12.00	VIII	
Applied Chemistry Section						
Committee of Section..	Thursday	30		09.00-10.00	X	
	Monday		3	15.00-17.00	I	
Divisions:						
Paper.....	Thursday	30		10.00-12.00	XII	
	Friday	31		10.00-12.00	XII	
Fatty Material.....	Thursday	30		10.00-12.00	IX	
	Thursday	30		15.00-17.00	IX	
	Friday	31		10.00-12.00	IX	
	Friday	31		15.00-17.00	IX	
Plastics & High Poly-						
mers.....	Thursday	30		15.00-17.00	VI	
	Friday	31		15.00-17.00	VI	
	Saturday		1	11.00-15.00	XII	g
	Monday		3	09.00-12.00	VI	
Organic Coatings.....	Thursday	30		15.00-17.00	X	
	Friday	31		15.00-17.00	X	
	Saturday		1	11.00-15.00	XII	h

	Day	July	Aug.	Time	Room	Remarks
Commissions:						
Standardization Chem.						
Products.....	Thursday	30		15.00-17.00	VIII	
	Friday	31		10.00-12.00	VIII	
Toxicology & Ind. Hygiene.....						
	Thursday	30		10.00-12.00	XI	
	Saturday		1	10.00-12.00	XI	

Remarks

- a: Further meetings may be necessary between July 28 and Aug. 4. This will be decided at the first meeting.
- b: Room: Professor Tiselius' office.
- c: Joint with Plastics & High Polymers and Organic Coatings.
- d: Joint with Nomenclature Biological Chemistry.
- e: Joint with Nomenclature Organic Chemistry.
- f: Room, please inquire at the Information Desk in the Congress Bureau.
- g: Joint with Macromolecules and Organic Coatings.
- h: Joint with Macromolecules and Plastics & High Polymers.

UPPSALA

GENERAL INFORMATION

Collective bus transport will be arranged for participants wishing to depart on Tuesday night at about 20.00. Apply at the Travel Bureau.

All meetings and discussions will be held in the University building.

Mail to the Symposium in Uppsala is to be addressed: XIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, Uppsala, Sweden. A temporary **Post-Office** is located in the University building. Cables "Kemikum", Uppsala.

The **Congress Bureau** in Uppsala, in charge Mrs *Karin Pravit* and Mrs *Anita Sjöförl*, is located in the University. It will be open on August 4 at 18.00 to 22.00 and from August 5 to August 7 at 8.30 to 18.00. Telephone: 45 790.

Leisure rooms, resting rooms, ladies' writing rooms, etc. are to be found at Södermanlands-Nerikes Nation, at the corner of Järnbrogatan and St Larsgatan, very close to the University building. Open between 09.00 and 22.00.

In conjunction with the Symposium in Uppsala the **University Library** will arrange an exhibition of old scientific books. Open 09.00 - 16.00 and 17.00 - 20.00 weekdays.

Bank: Svenska Handelshanken is situated at Stora Torget.

Group 31: Symposium on macromolecules

Time-table for active members

All lectures are given in the Main University Building.

AUGUST 5 - WEDNESDAY

10.30 - 12.00 Opening of the Symposium.

Introductory remarks by The Svedberg and H. Mark.
Williams, J.W.: Sedimentation analysis and some related problems.

13.50-16.00 Experimental methods in macromolecular chemistry.

Honorary Chairman: MARK, H.

Presiding Chairman: FLORY, P. J.

Secretary: SAHLMAN, Y.

- 13.30 Edsall, J. T. Configuration of certain protein molecules. An inquiry concerning the present status of our knowledge.
- 14.15 Discussion.
- 14.30 Schachman, H. K. Ultracentrifuge studies with a synthetic boundary cell. General applications.
- 14.35 Larrington, W. F.
- 14.55 Meyerhoff, G. Untersuchungen über die Einheitlichkeit Polymerer in der Ultrazentrifuge.
- 15.05 Baldwin, R. L. Correction of sedimentation coefficient distribution for the dependence of sedimentation coefficient on concentration.
- 15.15 Discussion.
- 15.30 Mark, H. New types of membranes for osmotic pressure measurement.
- Immergut, E.
- Rollin, S.
- Salkind, A.
- 15.40 Hookway, H. T. Osmotic measurements using poly(vinyl alcohol) membranes.
- Townsend, R.
- 15.50 Discussion.
- 16.00 Reception at Uppsala University by invitation of the University. Tea will be served.
- 17.00 Demonstration of macromolecular work in process at the Institute of Physical Chemistry. For members interested, demonstration of the other chemical institutes will be arranged at the same time.

AUGUST 6 - THURSDAY

09.00-12.00 Properties of macromolecules.

Honorary Chairman: KIRKWOOD, J. G.

Presiding Chairman: PETERLIN, A.

Secretary: JACOBSSON, G.

- 09.00 Kirkwood, J. G. The general theory of irreversible processes in solutions of macromolecules.
- 09.35 Flory, P. J. Molecular configuration and frictional properties of polymer molecules in dilute solution.

5-341227

65

- 10.10 Lamm, O. Mobility and the hydrodynamic-osmotic theory of diffusion.
- 10.25 Discussion.
- 11.00 Schulz, G. V. Über die Verdünnungsentropie makromolekularer Lösungen.
- 11.25 Boardman, N. K. Separation of neutral proteins on ion-exchange resins.
- 11.35 Partridge, S. M.
- 11.35 Donnet, J. B. Étude de la validité des lois fondamentales de la diffusion Brownienne de translation et de rotation, de la viscosité et de la sédimentation des particules rigides de petites dimensions, en solution infiniment diluée.
- 11.45 Discussion.
- 13.30-17.00 Properties of macromolecules.
- Honorary Chairman:* KIRKWOOD, J. G.
- Presiding Chairman:* KATZ, S.
- Secretary:* JACOBSON, G.
- 13.30 Sadron, Ch. Application des méthodes de mesure de diffusion de la lumière à l'étude des macromolécules en solution étendue.
- 14.15 Cerf, R. Etat de nos connaissances sur la biréfringence d'écoulement des solutions de macromolécules.
- Cerf, R. Flow birefringence in solutions of macromolecules. Effect of fluctuations of the shape of the molecule.
- 15.00 Discussion.
- 15.30 Ferry, J. D. Some aspects of the polymerization of fibrinogen.
- Katz, S.
- Timoco, L., Jr.
- 15.45 Scheraga, H. Urea denatured fibrinogen.
- Carroll, W. R.
- Nims, L. E.
- Bachus, J. K.
- Saunders, J. M.
- 15.55 Cantow, H.-J. Molekulare Daten aus Lichtstreuungsmessungen.
- 16.05 Discussion.
- 66

- 16.20 Buchdahl, R. Solution properties of polystyrene prepared
Tremontozzi, Q. A. under high pressure.
16.35 Dieu, H. A. Etude des solutions d'alcool polyvinylique.
16.45 Discussion.
19.00 Banquet at Uppsala Castle. Application on arrival at the Congress
Bureau, Stockholm.

AUGUST 7 - FRIDAY

09.00 - 12.00 Properties of polyelectrolytes.

Honorary Chairman: SADRON, CH.

Presiding Chairman: KERN, W.

Secretary: BINGSSON, A.

- 09.00 Fuoss, R. Electrical transport by polyelectrolytes.
09.45 Katchalsky, A. Problems in the physical chemistry of poly-
electrolytes.
10.30 Discussion.
11.00 Butler, J. A. V. The effect of salt on the interaction of nucleic
Conway, B. E. acid particles.
11.15 Saini, G. On the action of ultrasonic waves on the
Ostaceli, G. polyelectrolyte solutions.
11.25 Jordan, D. The sedimentation and diffusion of sodium
Howard, G. J. polymethacrylate and polymethacrylic acid.
11.35 Težak, B. The interaction between polyelectrolytes and
Kratohvil, S. heteropolar precipitates.
11.45 Discussion.
14.00 - 17.00 Sightseeing by bus to Linné's Hammarby, Old Uppsala, etc.
By invitation of the Symposium.

TIME-TABLE FOR PASSIVE MEMBERS

AUGUST 5 - WEDNESDAY

10.00 - 13.00 Sightseeing by bus in Uppsala and its environs. Meet in front of the main building of the University. Visit to the University Library, the Cathedral and the old Castle. Lunch at the summer restaurant "Skolehusen".

13.00 Arrived back at the "Södermandlands Nerikes Nation".

16.00 ship Reception at Uppsala University by invitation of the University. Tea.

AUGUST 6 - THURSDAY

09.00 - 16.30 Excursion by bus to castles and old ironworks estates in Roslaggen, to the old church of Vendel, Östbyhus Castle, and Leufsta Ironworks. Lunch at the old manor house of Österby Ironworks.

19.00 Banquet at Uppsala Castle. Application at the Congress Bureau in Stockholm.

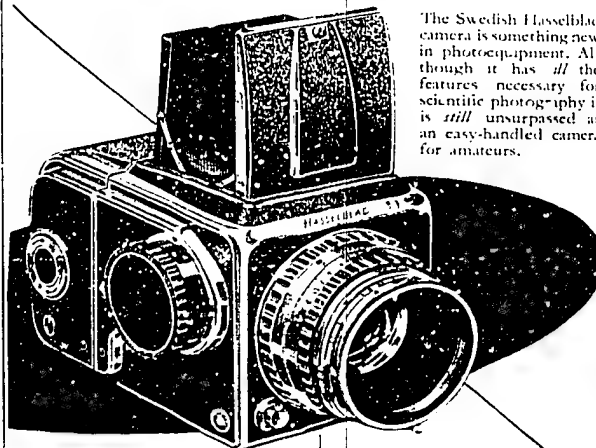
AUGUST 7 - FRIDAY

14.00 - 17.00 Sightseeing by bus to the environs of Uppsala: Linné's Hammarby and Old Uppsala. By invitation of the Symposium.

AUTHOR INDEX

Group	Page	Group	Page
Adler, E.	23 58	Bergmann, E. D.	18 45
Alexander, P.	15 35	Bergmann, L.	19 46
Alfredsson, B.	23 57	Bertinotti, Floriana	18 45
Allén, L.-G.	15 39	Bertozzi, U.	12 A 27
Ambrosino, C.	15 40	Berzins, T. (2 papers) ...	12 A 25
Andersen, L. H.	23 58	Bevington, J. C. (2 papers)	15 34
Andersen, P. F.	11 24	Bianchi, G.	12 A 27
Andersson, A. B.	21 52	Bigeleisen, J.	11 24
Andrieux, J. L.	12 B 30	Billmeyer, F. W. Jr.	15 38
Andrisano, R.	19 46	Binkley, C. H.	14 33
Aniansson, G.	13 30	Bischoff, J.	15 36
Ant-Wuorinen, O.	22 53	Bjellerup, L.	11 23
Artes, R.	23 58	Bjerrum, J.	12 B 28
Arlman, E. J. (2 papers) ..	15 35	Bjornhaug, A.	14 33
Ashby, J. H.	12 B 27	Blomgren, E.	12 B 18
Assarsson, G.	11 24	Blume, R. C.	22 55
Asunmaa, S. K.	18 45	Boardman, N. K.	14 66
Aulin-Erdman, Gunhild.	23 57	Boato, G.	16 41
Ayroud, A. M. (2 papers) ..	23 57	Bobleter, O.	15 36
		de Boer, J. H.	16 40
Backus, J. K.	31 66	Boivin, J. L.	19 46
Bain, J. P.	21 52	Bokhoven, C.	16 41
Baldwin, R. L.	31 65	Bolland, J. L.	17 43
Bamford, C. H.	15 36	Bond, G.	16 41
Bannister, D. W.	15 40	Bonhoeffer, K. F.	16 40
Barelay, K. S.	22 53	Borello, E.	15 37
Barker, S. A.	22 54	"	18 45
Bassett, J.	14 33	Bottle, R. T.	15 37
Bastiansen, O.	18 45	Bourne, E. J.	22 53
Bawn, C. E. H.	15 36	"	22 54
Baxter, Nora	19 47	Bradbury, J. H.	15 34
Becker, K. A.	16 41	Brandt, P.	16 42
Beckey, H. D.	19 47	Brauns, F. E.	23 58
Bell, R. P.	16 42	Brdicka, R.	12 A 25
Bénard, J.	11 23	Bremer, Thérèse	17 44
Benenati, R. E.	19 48	Briner, E.	12 B 30
Berg, T. G. O.	12 B 27	Brink, N. G.	21 51
Berglund, D. T.	15 40	Brosda, E.	19 47
Berglund-Larsson, Ulla ..	16 42	Broida, H. P.	19 46

Camera for a scientist



The Swedish Hasselblad camera is something new in photoequipment. Although it has *all* the features necessary for scientific photography it is *still* unsurpassed as an easy-handled camera for amateurs.

negative size $2\frac{3}{4} \times 2\frac{1}{4}$
economical at the same time as it permits enlargements of even small portions.

single lens reflex
gives speedy focusing free from parallax

interchangeable lenses,
Kodak and Zeiss-Opton, for all photographic purposes

interchangeable roll film magazines
permit high-speed shooting from black and white to colour

extension tubes
for normal lens - really close-up photography in any scale right up to actual size

high quality accessories
for every conceivable purpose

Let a Swedish photo dealer demonstrate the Hasselblad before you leave Sweden!


HASSELBLAD

Group	Page	Group	Page
Bruno, Maria.....	19 49	Cruz, M.	22 55
Bruen, H.	13 30	Cusworth, D. C.	12 B 27
.....	22 36		
Bruylants, A. L. G.	16 42	Dallinga, G.	18 45
Buchdahl, R.	31 67	Daniels, E.	17 43
Burnett, G. M.	15 34	Danusso, F.	15 36
Burroughs, R. Jr.	22 36	Datta, S. P. (4 papers)...	12 B 27
Busse, W. F.	15 38	Davies, J. T. (2 papers)...	13 31
Butler, D.	15 35	Defay, R.	13 30
.....	16 42	Delahay, P. (3 papers) ..	12 A 25
Butler, J. A. V.	17 44	Desreux, V.	13 39
.....	31 67	Deuel, H.	15 37
		Dhar, N. R.	19 48
Caglioti, V.	12 A 26	Dicastro, G.	15 40
Campbell, H. (2 papers)...	15 39	Dickel, G.	12 B 28
Canavate, J. H.	19 48	Dieu, H.	15 39
Cantow, H.-J.	31 66	31 67
Careti, A.	16 41	Dillon, T.	21 52
Carpini, G.	12 B 27	Di Mochica, G.	21 52
Carroll, W. R.	31 66	Donnet, J. B.	31 66
Cerf, R. (2 papers)	31 66	Drechsler, M. (2 papers) ..	19 48
Cernicki, B.	14 32	Dubinin, M. M.	13 31
Ceruti, A.	15 40	Duff, S. R.	21 51
Cetini, G.	14 32	Dyssen, D.	12 B 28
.....	15 40		
Charlesby, A.	15 39	Elsall, J. T.	31 65
Cimino, A.	16 41	Ehrlich, P.	12 B 29
Clar, E.	18 45	Eisen, M.	12 B 29
Clark, S. L.	16 42	Ekwad, P.	14 32
van Cleave, A. B.	17 43	22 36
Clusius, K.	22 36	Fidredge, Norton	14 33
Conway, B. E.	17 44	Filisen, O.	14 33
.....	31 67	El-Taraboulsi, M. A.	22 34
Cook, H. A.	14 33	Enkvist, T.	23 38
Cooper, H. R.	17 43	Feldman, H.	21 50
Corbett, W. M.	22 34	Fynerv, A. (2 papers) ..	23 37
Costa, G.	18 46	Fyring, H.	22 36
Cox, J. D.	11 23		
Courtet, J.	22 36	Falkenhagen, H.	12 B 29
Cremet, Erika	15 36	Furthing, A. C.	15 45
Croatto, U. (2 papers) ...	19 49	Lavero, P.	12 A 26
Crook, E. M.	12 B 27	Lavini, G.	16 43



*Brown
Instruments
accelerate
research*



Honeywell
BROWN INSTRUMENTS

Instruments for:
Temperature, Flow, Liquid
level, Pressure, Vacuum,
pH, Humidity, Electrical
Variables, Motion Trans-
mission, Speed, Sheet
Moisture Content.

Subsidiaries in Europe: Amsterdam, Brussels, London, Paris, Stockholm, Zurich

72

Group	Page	Group	Page
Feher, I.	22 53	Gralén, N.	22 53
Ferry, J. D.	31 66	Grant, J.	22 56
Fisch, W.	15 36	Greenwood, C. T.	15 37
"	16 42	Gregor, H. P.	14 34
Fischer, H.	12 A 27	Griggio, L.	12 A 26
Flaig, W.	21 50	Griothelm, K.	12 B 29
Flory, P. J.	15 36	de Groot, S. R.	22
"	31 65	"	11 24
Förster, T.	17 44	Gross, P.	11 23
Forsberg, G.	16 42	Groth, W. E.	19 47
Forsling, W.	12 B 28	Groves, M. L.	15 39
Foster, D. H.	22 55	Guerci, C.	12 A 26
Fox, M.	15 35	Guggenheim, E. A.	11 24
Frank, U. F.	12 A 27	Gustavson, K. H.	15 38
Frank, H. P.	15 37		
Frederick, E.	14 33	Haase, R.	12 B 29
Freeman, N. N.	17 43	Halsall, T. G.	21 51
Freudenberg, K.	49	Hans, W.	12 A 25
Frey-Wyssling, A.	22 53	Harrington, W. F.	31 65
Fuchs, W.	23 57	Hartwell, J. L.	21 50
Fujita, H.	15 40	Hassel, O.	18 45
Fuoss, R. M.	31 67	Hattori, S.	21 50
		Haufe, K. (2 papers) ...	10 42
Gagnon, P.	19 46	Hayek, E.	15 31
Garret, R. R.	15 36	Hayman, G.	11 23
Garetto, G. (2 papers) ...	22 55	Head, M. J.	22 55
Garton, G.	14 32	Hedberg, K.	18 45
Genta, V.	19 49	Heikens, D.	22 55
Gerasimov, Ya. I.	11 23	Heiling, H.	12 A 27
Gerischer, H.	12 A 26	Herr, W.	17 41
Giacalone, A.	11 24	Hess, K.	14 33
Giacomello, G. (2 papers) ...	18 45	"	19 45
Giacometti, G.	12 A 26	"	22 55
Gierer, J. (2 papers) ...	23 58	Heyrovsky, J. (2 papers) ...	12 A 25
Gieritz, H. W.	22 56	Hicks, J. A.	15 34
Giguère, P. A.	11 24	Hinslewood, C. N.	22
Gilbert, G. A.	15 37	Hipp, N. L.	15 39
Gillam, D. G.	19 47	Hirshberg, Y.	19 47
Gohran, R.	15 36	Hirst, P. L.	21 54
Götte, H.	19 47	Hocking, C. S.	14 32
Goliath, M.	23 58	Hogfeldt, E.	11 24
Gosselain, P. A.	17 44	Hojendahl, K.	22 53



Head Office of Svenska Handelsbanken, Stockholm

*All Your Swedish Banking
Transactions*

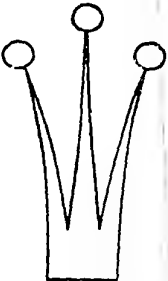
— Money Exchange, Letters of Credit, Travellers'
Cheques, Telegraphic Remittances, etc. —
negotiable throughout Sweden
at 308 Offices of

Svenska Handelsbanken

Head Office and 42 Branch-Offices in Stockholm



	Group	Page		Group	Page
Hofman, W.	15	36	Katchalsky, A.	16	42
Holm, L. W.	12 B	28	"	31	67
Holt, A. S.	19	48	Katz, S.	31	66
Holtan, H. Jr.	11	24	Kaverzneva, E. D.	22	54
"	12 B	29	Kenner, J.	22	54
Hoogschagen, J.	16	41	Kern, W.	15	37
Hookway, H. T.	31	65	Keelaar, J. A. A.	18	43
Hooyman, G. J.	11	24	Khan, N. A.	17	44
Horsford, Janet.	19	47	King, F. E.	21	50
Houwink, R.	15	38	"	21	51
Howard, G. J.	31	67	Kirkov, P.	12 A	26
Hummel, R. W.	17	43	Kirkwood, J. G.	31	65
			Klauditz, W.	22	56
Hiceto, A.	19	48	Klenum, A. (2 papers)...	12 B	29
Immergut, E. H.	31	65	Klit, A.	11	24
Inn, E. C. Y.	19	46	Knaack, M.	12 A	27
Ishibashi, M.	12 A	26	Koefoed, J.	11	24
			Konopik, Nelly.	12 A	26
Jack, J.	21	51	Kornblum, N.	16	42
Jacobs, E. E.	19	48	Korshak, V. V.	15	35
Jaenicke, W.	12 A	26	Kovaes, A.	15	39
Jahn, E. C.	22	55	Kratohvil, I.	14	32
"	22	56	Kratohvil, S.	31	67
"	23	58	Kratzl, K.	23	57
Jeanloz, R. W.	15	37	Kroch, F. H.	16	42
Jenckel, E.	15	38	Kromhout, R.	19	48
Jennen, J. J.	18	45	Kubaschewski, O.	11	25
Jensen, R.	15	40	Kunstler, V.	23	57
Jensen, W.	21	51			
Jorgensen, I.	22	55	La Mer, V. K.	14	32
Johnson, A. W.	21	51	Lamm, O.	13	30
Jordan, D. O.	14	30	"	31	66
"	31	67	Lange, E.	12 A	26
Joy, A. S.	14	31	Lange, P. W.	23	57
Julian, P. L.	21	52	Langenbeck, W.	18	45
Jullander, I. E.	15	39	Lanza, P.	12 A	26
			Lautsch, W.	15	37
Kane, P. O. (2 papers)...	15	39	Lepsius, R.	18	45
Karagounis, G.	14	31	Le Roy, D. J.	17	44
Karkulin, M.	12 A	26	Letort, M.	22	52
"	12 B	29	Levi, D. L.	11	25
			Lewin, M.	22	54



Roys

vackra strumpor

24 Roysaffärer i Stockholm
till Eder tjänst

**Beautiful socks and stockings
for the whole family**

24 Roys-shops in Stockholm
at your service

76

Group	Page	Group	Page
Lewis, H. F.	49	Moore, S.	14 34
Lindberg, B.	21 30	Morawetz, H.	15 36
Lindberg, J.	23 36	Muller, E. H.	15 38
Linderot, J.	22 53	Münster, A.	11 23
Lindgren, B. O.	23 38	Murdock, G. A.	12 A 25
Lipper, E.	18 46	Mussa, C.	15 37
Liquori, A. M.	15 38	van Muylder, J.	12 A 27
(2 papers)	18 45	Natta, G.	15 36
Lowe, A. J.	15 35	"	16 41
"	16 42	Newman, S.	15 36
Luck, J. M.	14 33	Nicholls, R. V. V.	21 52
Lundgren, H. P.	14 33	Nieuwenhuis, K. J.	13 31
Lutke, W.	19 47	"	15 33
Macheboeuf, M.	14 33	Nims, L. F.	31 66
Mackor, E. L.	12 B 27	Njegovan, V. N.	11 24
"	16 43	Noella, S.	18 45
Mahn, C.	22 55	Noddack, Ida.	19 47
Mandelkern, L.	15 36	Noddack, W.	19 47
Mangini, A.	19 16	Nord, E. F.	23 57
Manley, R. St. J.	14 32	Nozoe, T.	21 51
Mannerskantz, Christina.	13 31	Nycander, B.	16 42
Marinacci, Gigliola.	18 45	Olofsson, B.	14 34
Mark, H.	13 34	Openshaw, H. T.	21 52
"	31 65	Orr, R. J.	17 44
Marmo, F. F.	19 46	Osipow, L.	13 32
Marshall, I.	15 38	Ostacoli, G.	31 67
Martin, H.	17 44	Othmer, D. F.	19 48
Marz, M.	22 53	"	23 59
Mason, S. G.	14 32	Ottewill, Ingrid G. (2 papers).	15 39
Matijevic, E.	14 32	van Panthaleon van Eck, C. L.	12 B 28
McMeeking, T. L.	15 39	Pappalardo, G.	19 46
McPherson, J. A.	22 55	Partridge, S. M.	14 66
Melander, L.	16 41	Passerini, R.	19 46
Melville, H. W. (2 papers)	15 34	Parat, F.	15 36
Mentzer, C.	21 51	Pauling, L.	15 35
Meyerhoff, G.	22 53	Penaranda, F. S.	15 38
"	31 65	Perry, J. A.	12 A 25
Micheel, F. K. H.	15 37	Pettersson, S.	22 56
Mikawa, H.	23 57		
Milone, M.	14 32		
Molinari, E.	16 41		

Leitz

presents the under-mentioned equipment

Ultrared Spectrograph
Monochromator
Electrophotometer
Heating Microscope for Ceramic Materials
Dilatometer
Micro Refractometer
Polarimeter
Polarizing Microscopes
Polarizing Stereo-Binocular Microscope
Fluorescence Microscope
Research Microscopes with, e.g., Phase
Contrast Equipment with Bright and
Dark Field,
etc.

*The exhibits can be inspected in the Optical Section
of the Exhibition*

ERNST LEITZ WETZLAR

General Agents for Sweden:

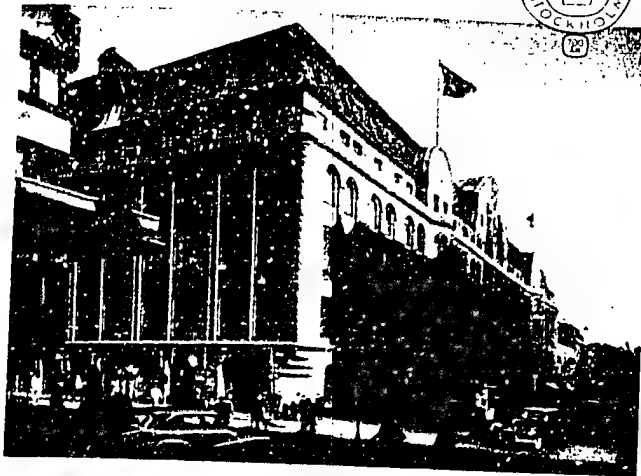
AXEL LUNDQVIST AB

Drottninggatan 28, Stockholm.

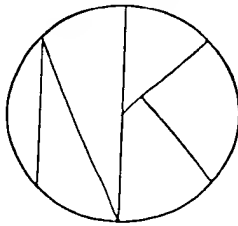
Tel.: 10 87 30, 21 01 81, 21 05 54

Group	Page	Group	Page
Pew, J. C.	23 57	Rollin, S.	31 61
Phillips, C. S. G.	15 40	Romero, F.	19 48
Pino, P.	16 43	Roachier, R. H.	22 54
Piontelli, R.	12 A 26	Roswall, Siw.	15 39
Plesch, P. H.	15 35	Ruffino, A.	22 55
Plieth, K.	16 41	Ruzicka, L.	49
Poli, G.	12 A 27	van Rysselberghe, P.	12 A 25
Pollak, A.	23 58		
Porod, G.	14 33	Saad, K. N.	15 37
Poroshin, K. G.	15 37	Sadron, C.	31 66
Pourbaix, M.	12 A 27	Sacén, Ulla.	23 58
Purves, C. B.	21 51	Saini, G.	31 67
Putnam, F. W.	15 39	Salkind, A.	31 65
		Sanchu, J.	12 A 25
Quiner, Marie-Louise.	16 41	Sandermann, W.	21 52
		Sanson, B.	12 B 28
Rabinowitch, E.	19 48	Sanyer, N.	23 58
Ramage, G. R.	21 52	Sartori, G.	12 A 25
Ramsey, J. B.	12 B 28	Saunders, J. M.	31 66
Rånby, B. G.	22 53	Saunders, P. R.	15 36
Rasmussen, J. O. Jr.	18 44	Scatturin, V.	16 41
Rasmussen, S. E.	12 B 28	Schachman, H. K.	31 61
Rathje, W.	16 41	Schafer, K.	13 31
Reiser, H. J.	12 A 27	Schenek, G. O. (2 papers)	19 47
Reynerson, L. H.	13 31	Schenck, R.	17 45
Reynolds, R. J. W.	15 35	Scheraga, H. A.	31 66
Ricciardi, L. G.	23 59	Schmid, H.	21 51
Riccoboni, L.	19 49	Schmidt, O. Th.	21 50
Richards, G. N.	22 54	Schneider, W. G.	15 35
Richter, G. A.	23 58	Schoepf, C.	21 52
Richtzenhain, H. (2 papers)	23 57	Schrecker, A. W.	21 51
Rideal, E. K.	13 30	Schutt, G. C. A.	16 43
"	13 31	Schulz, G. V.	22 53
Riggert, K. H.	13 31	"	31 66
Rijnders, G. W. A.	16 40	Schulz, K.	14 32
Riley, D. P.	14 33	Schwab, G. M.	16 40
Robert, A.	23 57	Schwarzenbach, G.	12 B 28
Robert, L.	15 38	Scotfone, E.	16 41
Robertson, A.	21 50	Seaborg, G. T.	18 44
Robertson, J. M.	21 51	Secco, E. A.	11 21
Robin, J.	11 24	Segura, G. Jr.	13 52
Roe, Edna M. F.	19 46	Seum, J.	12 B 27

YOU CAN'T MISS NK . . .



the Ladies' Paradise . . .



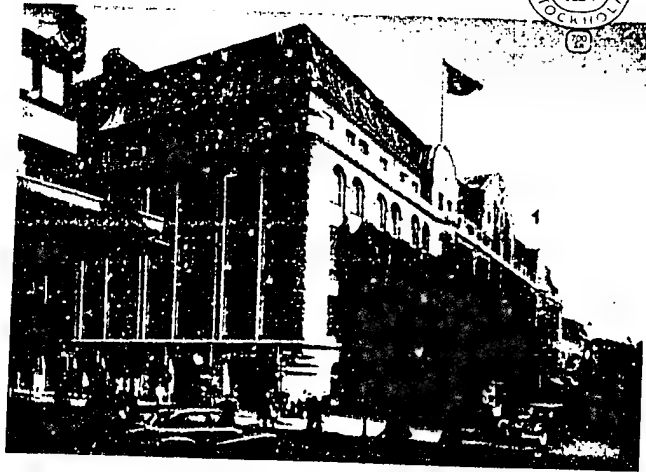
the biggest department store in Stockholm and in Scandinavia and the house of quality. The huge granite building, close to Kungsträdgården, stands in fact in the "center" of the anniversary celebrations of Stockholm. When it comes to shopping, go to NK (pronounced EnCo), where you can be furnished with everything, supposed to be found in Scandinavia. All our interpreters will help you with personal shopping guidance, theatre and restaurant reservations, etc. When in Stockholm during this festival and congress summer you have *reasons* to bring your problems to

A/B NORDISKA KOMPANIET

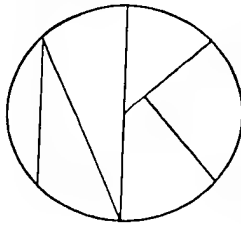
80

Group Page		Group Page	
Pew, J. C.	23 57	Roilin, S.	31 65
Phillips, C. S. G.	15 40	Romajaro, F.	19 48
Pino, P.	16 43	Roschier, R. H.	22 54
Piontelli, R.	12 A 26	Roswall, Siw.	15 39
Plesch, P. H.	15 35	Ruffino, A.	22 55
Plieth, K.	16 41	Ruzicka, L.	49
Poli, G.	12 A 27	van Rysselberghe, P.	12 A 25
Pollak, A.	23 58		
Porod, G.	14 33	Saad, K. N.	15 37
Poroshin, K. G.	15 37	Sadron, C.	31 66
Pourbaix, M.	12 A 27	Saedén, Ulla.	23 58
Purves, C. B.	21 51	Saini, C.	31 67
Putnam, P. W.	15 39	Salkind, A.	31 65
		Sancho, J.	12 A 25
Quinet, Marie-Louise.	16 41	Sandermann, W.	21 52
		Sansoni, B.	12 B 28
Rabinowitch, E.	19 48	Sanyer, N.	23 58
Ramage, G. R.	21 52	Sartori, G.	12 A 25
Ramsey, J. B.	12 B 28	Saunders, J. M.	31 66
Rånby, B. G.	22 53	Saunders, P. R.	15 36
Rasmussen, J. O. Jr.	18 44	Scatturin, V.	16 41
Rasmussen, S. E.	12 B 28	Schachman, H. K.	31 65
Rathje, W.	16 41	Schafer, K.	13 31
Reiser, H. J.	12 A 27	Schenck, G. O. (2 papers)	19 47
Reyerson, L. H.	13 31	Schenck, R.	17 43
Reynolds, R. J. W.	15 35	Scheraga, H. A.	31 66
Ricciardi, L. G.	23 59	Schmid, H.	21 51
Riccoboni, L.	19 49	Schmidt, O. Th.	21 50
Richards, G. N.	22 54	Schneider, W. G.	15 35
Richter, G. A.	23 58	Schoept, C.	21 52
Richtzenhain, H. (2 papers)	23 57	Schreeker, A. W.	21 51
Rideal, E. K.	13 50	Schuit, G. C. A.	16 40
"	13 51	Schulz, G. V.	22 53
Riggert, K. H.	13 51	"	31 66
Rijnders, G. W. A.	16 40	Schulz, K.	14 32
Riley, D. P.	14 33	Schwab, G. M.	16 40
Robert, A.	23 57	Schwarzenbach, G.	12 B 28
Robert, L.	15 38	Scollone, L.	16 41
Robertson, A.	21 50	Seaborg, G. T.	18 44
Robertson, J. M.	21 51	Secco, E. A.	11 24
Robin, J.	11 23	Segura, G. Jr.	13 32
Roe, Edna M. F.	19 46	Seim, J.	12 B 27

YOU CAN'T MISS NK . . .



the Ladies' Paradise . . .



the biggest department store in Stockholm and in Scandinavia and the house of quality. The huge granite building, close to Kungsträdgården, stands in fact in the "center" of the anniversary celebrations of Stockholm. When it comes to shopping, go to NK (pronounced EnCo) where you can be furnished with everything, supposed to be found in Scandinavia. All our interpreters will help you with personal shopping guidance, theatre and restaurant reservations, etc. When in Stockholm during this festival and congress summer you have reason to bring your problems to

A/B NORDISKA KOMPA NIET

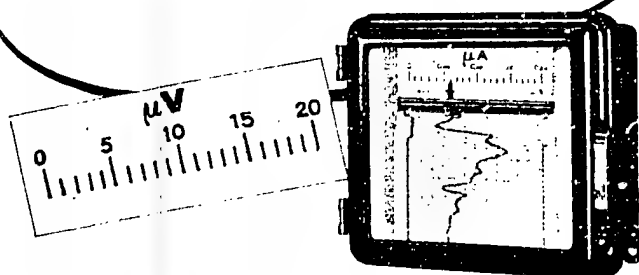
Group	Page	Group	Page
Seith, W.	12 B 29	Stuart, H. A.	15 36
Serek-Hansen, F.	13 30	Stubičan, V.	12 B 29
Sharon, N.	16 42	Stuke, B.	13 31
Sharples, A.	22 53	Suhrmann, R.	13 31
Shissler, D.	16 41	Sunner, S.	11 23
Sierra, P. (2 papers)	19 48	Swain, T.	21 50
Sihvola, H.	22 54	Swezey, F. H.	22 55
Sillén, L. G.	13 31		
Simionetta, M.	16 43	Tadayon, J.	13 30
Simons, J. H. (2 papers)	12 B 30	Talwar, G. P.	14 33
Simonsen, J. L.	21 50	Tasset, G.	15 35
Sjostrand, F.	19 48	Taylor, R. P.	15 34
Skinner, H. A.	11 23	Tezak, B.	14 32
Smedvik, Lise.	18 45	"	11 67
Smets, G.	15 34	Thirsk, H. R.	12 A 25
"	15 35	Thompson, A. B.	15 38
Snell, Cornelia T.	13 32	Thompson, S. O.	16 41
Snell, F. D. (2 papers)	13 32	Tinoco, I. Jr.	31 66
Solms, J.	15 37	Tiroulet, J.	16 42
Sorgato, I.	23 59	Todd, A. R.	21 51
Sorm, F.	21 51	Tonnesen, B. A.	14 33
Speroni, G.	18 46	Toivonen, N. J.	21 52
Spinks, J. W. T.	17 43	Tomiček, O.	12 B 28
Stacey, M.	22 53	Tommila, E.	16 42
"	22 54	Tompa, H.	15 36
Stallberg-Stenhagen, S.	13 30	Townsend, R.	31 65
Stainsby, G.	15 36	Traynard, P. (2 papers)	23 57
Staudé, H.	19 47	Treiber, E.	22 54
Staudinger, H.	15 34	Treibs, W.	21 52
Steadie, E. W. R.	17 44	Trementozzi, Q. A.	31 67
Steenberg, B.	22 56	Trevelyan, B. J.	14 34
van Steenis, J.	16 40	Turco, A.	19 49
Steiger, N. H.	13 30	Turkevich, J.	14 32
Steinmann, H. W.	22 55	"	16 41
Stenhagen, E.	13 30		
Stevenson, P. C.	14 32	Ueberreiter, K.	15 38
Stewart, C. M.	22 55	Urey, H.	18
Stiehl, G. L.	12 A 25		
Stigman, S.	13 32	Vene, J.	16 42
Stranski, I. N. (2 papers)	16 41	"	22 56
Strehlow, H.	12 A 26	Venemark, E.	23 58
Strohmeier, W.	11 24	Venkataraman, K.	21 50

200 000 000 x

förstärkning

i en liten ask

presterar Siemens likströmsförstärkare
t.ex. i kombination med bläckskrivare



De utföras som ljuselektriska eller svanströmsförstärkare i kom-
pensionskoppling och är därför mycket noggranna samt
okänsliga för yttre inflytanden såsom temperaturförändringar m.m.

I kombination med

bläckskrivare och regulatorer användas de för drift- och
laboratoriemätningar och man erhåller då med den ljuselekt-
riska förstärkaren exempelvis

fullt utslag redan vid 0,25 µA resp. 25 µV,

en känslighet, som tillåter registrering och reglering av även
mycket subtila förlopp inom praktiskt taget alla grenar av forsk-
ning och industri även på större avstånd.

MA 52258A

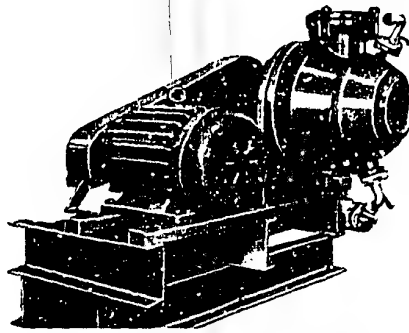
ELEKTRISKA AKTIEBOLAGET SIEMENS

MATINSTRUMENTABDELNINGEN

Stockholm Göteborg Malmö Sundsvall Norrköping Skellefteå Umeå Karlstad Jönköping

	Group	Page		Group	Page
Vetter, K. J.	12 A	26	Whalley, W. B.	21	50
Volpi, G. G.	16	41	Whiffen, D. H.	22	54
Vrancken, M.	14	24	Whistler, R. L.	22	54
van der Waals, J. H.	12 B	27	White, B. B.	22	55
Wacek, A. v.	16	43	Wicke, E.	12 B	29
Waddington, G.	23	56	Williams, H. L.	17	44
Waelbroeck, F. G.	11	23	Williams, J. W.	31	61
Wajid, M. A.	11	23	Williams, R. J. P.	15	40
Waltcher, L.	15	36	Wokes, F.	19	47
Ward, A. G.	22	56	Wolf, R.	14	34
Watanabe, K.	15	36	Wolfrom, M. L.	22	54
Webb, M. G.	19	46	Work, R. W.	22	55
Weibull, B.	22	53			
Weidinger, A.	16	42	Yamaguchi, S.	13	31
Weiss, J.	22	53			
Wellard, H. J.	17	43	Zelikoff, M.	19	46
Westermarck, T.	22	53	Zimmermann, G.	14	34
Wever, H.	17	43	Zhdanov, G. S.	18	45
	12 B	29	Zvonkova, Z. V.	18	45

R-H UNIVERSAL REFINER



After careful research and experiments we are now able to offer a refiner suitable for most raw materials and varying purposes. Consequently this refiner will be useful to the paper industry as well as to the wallboard and cellulose industry and their laboratories.

The refiner can defibrate and refine the following raw materials.

- | | |
|--------------------------------|--------------------|
| 1. Wood chips | 5. Wallboard pulp |
| 2. Sawdust and cutter shavings | 6. Mechanical pulp |
| 3. Bark waste | 7. Chemical pulp |
| 4. Knot pulp | |

Within wide limits it is possible to vary the grinding disks, the pulp space, rotation speed, grinding pressure, temperature, pulp concentration, etc. The refiner is especially suitable to the woodworking industry as it is the only machine which can defibrate sawdust and cutter shavings to good fiber products.

Hot refining of chemical pulp can be carried out very well. Patents are applied for in Sweden and foreign countries.

Pilot plant refiner Weight 300 kg Motor 10 kW

General representative

FIBRO-TEKNO

Helsinki, Finland, Mäkeläinkatu 4 d, A 9.

Tel. 77 70 64

* FOR METALLURGICAL USES: CALCIUM HYDRIDE · TITANIUM
HYDRIDE · ZIRCONIUM HYDRIDE · COLUMBIUM HYDRIDE · TANTALUM
HYDRIDE
* FOR CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL MANUFACTURE: LITHIUM HYDRIDE · LITHIUM ALUMINIUM HYDRIDE · SODIUM
HYDRIDE · SODIUM BOROHYDRIDE

PRODUCER: METAL HYDRIDES INC., BEVERLY, MASS., U.S.A.

METAL HYDRIDES

EXCLUSIVE EXPORT DISTRIBUTOR (EXCEPT CANADA):
METALLURG. INC., 100 PARK AVENUE, NEW YORK 17, N.Y.
EXCLUSIVE EUROPEAN DISTRIBUTORS:

LONDON AND SCANDINAVIAN METALLURGICAL CO. LTD., LONDON
FOR UNITED KINGDOM AND IRELAND

AB FERROLEGERINGAR, STOCKHOLM

FOR SWEDEN, NORWAY, DENMARK AND FINLAND

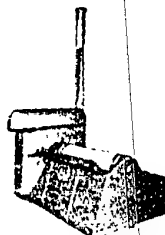
FERROLEGERINGAR A.G. ZÜRICH FOR CONTINENTAL EUROPE
GES. FÜR ELEKTROMETALLURGIE M. B. H., DÜSSELDORF.

FOR WESTERN GERMANY

LOCAL AGENTS AVAILABLE IN ALL
CONTINENTAL COUNTRIES / INQUIRIES INVITED

TESTING EQUIPMENT

for Paper & Pulp Laboratories



Automatic Stress-Strain Recorder
Swedish Forest Products Research Institute Model

- The instrument works entirely automatically from the insertion of sample to rupture. Complicated loading and unloading cycles can be recorded automatically.

- Elongation is recorded at an accuracy of 0.01 mm or 0.01 % of strain.

AB LORENTZEN & WETTRES MASKINAFÄR

Drottninggatan 49 · STOCKHOLM · Phone 23 06 25

When in Stockholm

inspect our wonderful collection of famous Swedish glass from the leading glassworks ORREFORS, KOSTA and STROMBERGSHYTAN

Firma Svenskt Glas
BIRGER JARLSGATAN 8
STOCKHOLM • SWEDEN



The members of

The XIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry are cordially invited to visit our special exhibition of the latest publications, both Swedish and foreign, on chemistry and allied subjects. The exhibition will be held in the University Building during the Uppsala Symposium.

An assortment of books on Sweden, translations of works by Swedish authors, stationery, picture postcards, etc. will also be on sale at the same place.

AB Lundequistska Bokhandeln
Booksellers to the University
O. Agatan 31

Paper Electrophoresis Equipment

Apparatus for paper electrophoresis
Photometric Scanning Device
Pipetting Device
Planimeter
Dyes, Filter paper

KELAB AKTIEBOLAG

Stockholm — Sweden Tel. 67 42 76
Styrmansgatan 9
Cable address: Kelabor Stockholm

ION EXCHANGERS IN ANALYTICAL CHEMISTRY

by OLOF SAMUELSON

Professor in Engineering Chemistry
Chalmers Institute of Technology, Goteborg

*The first book of its kind to be devoted to the analytical
applications of the new synthetic organic ion exchangers.*

304 pp.

Sw. cr. 36.00

ALMQUIST & WIKSELL
STOCKHOLM

RELAX...

in your home with
SWEDISH HOUSE
APPLIANCES

and in your garden with
SWEDISH GARDEN
FURNITURE



Svarthacksagan 14, Uppsala. Tel. 39 390

RESO TRAVEL BUREAU
IS AUTHORIZED BY THE
CONGRESS AS OFFICIAL
ACCOMMODATION- AND
TRAVEL BUREAU

Paper Electrophoresis Equipment



Paper electrophoresis has proved to be a valuable aid in clinical laboratory work. Analyses of serum protein are obtained rapidly and with an accuracy which is sufficient for diagnostic purposes.

The LKB Paper Electrophoresis Apparatus gives a very good biochemical resolution, is easy to operate, affords full protection against electric shocks, and has a capacity of 4 simultaneous analyses. The Power Supply is equipped with a timer which disconnects the current after a predetermined running time. The maximum output is 50 ma. at 275 volts. Adaptable to 110, 127, 220, and 240 volts a. c., 50, 60 cycles.

Also exhibited: Clinical Micro-Electrophoresis Apparatus, Polarograph, Conductivity Bridge, Consistometer, Weissenberg Goniometer, Focussing X-Ray Camera, Microtome for Ultrathin Sectioning, Robot Sealer with Automatic Sample Changer.

For full information, write to

LKB-PRODUKTER

Fabriksaktiebolag

P. O. Box 12035, Stockholm 12, Sweden

TIME-TABLE STOCKHOLM

Group	Wednesday	Thursday	Friday
Plenary lectures 11-19		14.00 - 14.45 <i>Clusius</i>	14.00 - 14.45 <i>Hinschelwood</i>
11			
12 A	14.00 - 17.00 Polarography	09.00 - 12.00 Polarography 15.00 - 17.00 Electrode behaviour of complexes and solid salts	09.00 - 12.00 Polarization 15.00 - 17.00 Corrosion
12 B	14.00 - 17.00 Acid-base equilibria	09.00 - 12.00 Complex-formation equilibria. Glass electrodes 15.00 - 17.00 Ionexchange	09.00 - 12.00 Concentrated electrolyte solutions. Non-isothermal cells 15.00 - 17.00 Transport phenomena. Electrolytical processes
13	14.00 - 17.00 Liquid/gas interfaces, especially monolayers	09.00 - 12.00 Solid/gas interfaces 15.00 - 17.00 Solid/liquid interfaces. Detergents	
14			09.00 - 12.00 <i>La Mer</i> . General colloid chemistry 15.00 - 17.00 Structural problems in colloid chemistry
15	14.00 - 17.00 <i>Staudinger, Mark</i> Polymerization processes	09.00 - 12.00 Polymerization and degradation processes 15.00 - 17.00	09.00 - 12.00 Properties and reactions of high polymers 15.00 - 17.00 Formation and properties of some special polymer systems
16	14.00 - 17.00 Heterogeneous reactions	09.00 - 12.00 Heterogeneous reactions 15.00 - 17.00 Homogeneous reactions	09.00 - 12.00 Homogeneous reactions 15.00 - 17.00
17			
18	14.00 - 17.00 Periodic system. Atomic arrangement	09.00 - 12.00 Atomic arrangement. Electronic structure 15.00 - 17.00 Electronic structure	
19			09.00 - 12.00 Spectra. Photochemistry 15.00 - 17.00

Saturday	Monday	Tuesday
09.00—09.45 <i>Eyring</i>	14.00—14.45 <i>Letort</i>	15.00—15.45 <i>de Groot</i>
10.00—12.00 Thermochemistry	09.00—12.00 } 15.00—17.00 } Equilibria	09.00—12.00 General thermodynamics
10.00—12.00 Electrolytical processes		
	09.00—12.00 Proteins and ion exchange resins	
10.00—12.00 Formation and properties of some special polymer systems	09.00—12.00 Physical properties of high polymers 15.00—17.00 Various problems concerning proteins and polymers	09.00—12.00 Various problems concerning proteins and polymers
10.00—12.00 Radiation chemistry	09.00—12.00 Photochemical reactions 15.00—17.00 Other free radical reactions	
10.00—12.00 Spectra. Photochemistry	09.00—12.00 } 15.00—17.00 } Various topics	09.00—12.00 Various topics

TIME-TABLE STOCKHOLM (cont.)

Group	Wednesday	Thursday	Friday
Plenar lectures 21-23	14.00 <i>Freudentberg</i>		09.00-10.00 <i>Ruzicka</i>
21	15.00-17.00 Phenolic compounds	09.00-12.00 Phenolic compounds 14.00-17.00 Phenolic and other compounds	10.00-12.00 Terpenoids 14.00-17.00 Terpenoids, Tropolones
22	15.00-17.00 Cellulose	09.00-12.30 Cellulose, 14.30-17.00 Hemicellu- lose	10.00-13.00 Cellulose (dis- cussion) 15.00-17.00 Cellulose der- ivatives
23	15.00-17.00 Wood	09.00-12.00 14.00-17.00 Lignin	14.30-17.00 Pulping

Saturday	Monday	Tuesday
	16.00-17.00 <i>Lewis</i>	
	09.00-12.00 Hemicellulose 14.00-16.00 Alkaloids	
09.00-12.00 Modified cellulose	09.00-12.00 Cellulose derivatives 13.30-16.00 Pulp properties	
10.00-12.00 Lignin (discussion)	09.00-12.00 Lignin utilization	

CONTENTS

Committees, officials.....	Page 3
Stockholm.....	10
General information.....	10
Study visits during the Congress.....	12
Excursions after the Congress.....	14
Time-table for active members.....	15
Time-table for passive members (Ladies' programme).....	18
The Physical Chemistry Section.....	22
Plenar Lectures.....	22
Group 11 Thermodynamics.....	23
Group 12 A Electrochemistry, electrode processes.....	25
Group 12 B Electrochemistry, other fields.....	27
Group 13 Surface chemistry.....	30
Group 14 Colloid chemistry.....	32
Group 15 Macromolecules.....	34
Group 16 Kinetics.....	40
Group 17 Reactions of free radicals.....	43
Group 18 Structure of matter.....	44
Group 19 Other fields of physical chemistry.....	46
Symposium on the chemistry of wood and wood constituents.....	49
Opening and closing sessions and plenar lectures.....	49
Group 21 Minor constituents of wood.....	50
Group 22 Cellulose and pulp.....	53
Group 23 Lignin and pulping.....	56
International Union of Pure and Applied Chemistry.....	60
Uppsala.....	64
General information.....	64
Group 31 Symposium on macromolecules.....	64
Time-table for passive members.....	68
List of speakers and other authors of papers.....	69
Author index.....	69
Table Stockholm.....	90

ESSELTE AKTIEBOLAG
STOCKHOLM 1933

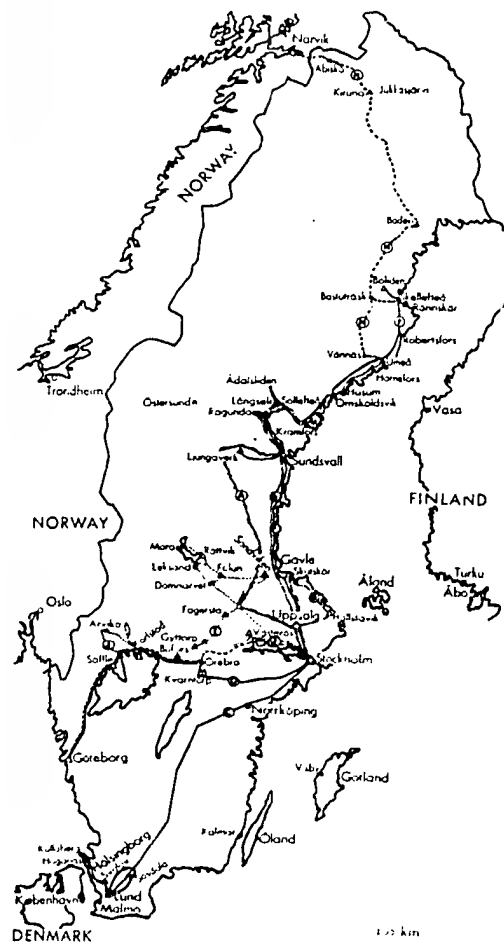
Second Circular

International Union of Pure and Applied Chemistry

XIIIth
INTERNATIONAL CONGRESS
OF PURE AND APPLIED
CHEMISTRY

XVIIth
CONFERENCE OF THE UNION

Stockholm, July 29 to August 4, 1953
Uppsala, August 5 to 7, 1953



Excursions after the Congress
See page 16

XIIIth International Congress of Pure
and Applied Chemistry

XVIIth Conference of the International Union of
Pure and Applied Chemistry

PATRON

His Majesty the King of Sweden

HONORARY COMMITTEE

The Minister of Education, The Hon. *Ivar Persson*

The Governor of Stockholm, The Hon. *Johan Hagander*

Dr. *Henning Franén*, President of the Royal Swedish Academy of Engineering Sciences, Technical Adviser to the Ministry of Commerce, Stockholm

Professor *Erik Hågglund*, Swedish Forest Products Research Laboratory, Stockholm

Albin Johansson, President, The Swedish Cooperative Union and Wholesale Society, Stockholm

Dr. *Carl Kempe*, Chairman of *Mo och Donisjö A-B.*, Stockholm

Dr. *Sigurd Nauckhoff*, President of the Royal Academy of Sciences, Stockholm

Dr. *Harald Nordenförs*, Chairman of Stockholm Superfosfat Fabriks A-B., Stockholm

Sven Schwartz, Managing Director, *Bolidens Gruv A-B.*, Stockholm

Professor *The Svedberg*, University of Uppsala, Uppsala

Professor *Arne Tiselius*, University of Uppsala, Uppsala

Professor *Arne Westgren*, Permanent Secretary of the Royal Academy of Sciences, Stockholm

Professor *Ragnar Woxén*, Rector of the Royal Institute of Technology, Stockholm

AIHH INTERNATIONAL CONGRESS OF PURE AND
APPLIED CHEMISTRY

HONORARY PRESIDENT

Professor *The Svedberg*, University of Uppsala, Uppsala

ORGANIZING COMMITTEE

CHAIRMAN: Professor *Arne Ölander*, University of Stockholm, Stockholm

SECRETARY-
GENERAL: Dr. *Bengt Sandberg*, A-B. Kabi, Stockholm

MEMBERS: *Trygve Bergek*, Director of Research, Billeruds A-B., Sjöflä

Dr. *Sven Brohult*, LKB Research Laboratories, Stockholm

Professor *Hans Backström*, Chalmers University of Techno-
logy, Gothenburg

Professor *Stig Claesson*, University of Uppsala, Uppsala

Professor *Holger Erdtman*, Royal Institute of Technology,
Stockholm

Dr. *Peter Fitger*, Managing Director, Association of Swedish
Chemical Manufacturers, Stockholm

Professor *Nils Gralén*, Chalmers University of Technology,
Gothenburg

Elis Goth, Managing Director, A-B. Pharmacia, Uppsala

Professor *J. Arvid Hedvall*, Chalmers University of Techno-
logy, Gothenburg

Professor *Gunnar Hägg*, University of Uppsala, Uppsala

Professor *Ole Lamm*, Royal Institute of Technology, Stock-
holm

Halvard Liander, Vice President of the Royal Swedish
Academy of Engineering Sciences, Director, ASEA,
Västerås

Wilhelm Rosén, Engineer-in-Chief, Korsnäs A-B., Gävle

Professor *Olof Samuelson*, Chalmers University of Techno-
logy, Gothenburg

Professor *Lars Gunnar Sillén*, Royal Institute of Technology,
Stockholm
Lennart Simonsson, Chemical Engineer, The Royal Swedish
Academy of Engineering Sciences, Stockholm
Professor *Lennart Smith*, University of Lund, Lund
Donovan Werner, Director, Skånska Cement A-B., Stockholm
Teodor Wintzell, Director, The Swedish Sugar Company,
Malmö

EXECUTIVE COMMITTEE

CHAIRMAN: Professor *Arne Ölander*
SECRETARY-
GENERAL: Dr. *Bengt Sandberg*
MEMBERS: Dr. *Sven Brohult*
Professor *Stig Claesson*
Professor *Holger Erdtman*
Professor *Erik Hägglund*
Mrs. *Karin Præwitz*

LADIES COMMITTEE

CHAIRMAN: Mrs. *Aina Hägglund* Mrs. *Ida Pedersen*
VICE-CHAIRMAN: Mrs. *Margit Svedberg* Mrs. *Karin Præwitz*
MEMBERS: Mrs. *Gunhild Aulin-Erdtman* Mrs. *Ingrid Sandberg*
Mrs. *Ingrid Claesson* Miss *Eva Tieliu*
Mrs. *Marianne Kempe*

FINANCE COMMITTEE

CHAIRMAN: Professor *Arne Tieliu*
SECRETARY: *Gunnar Kastengren*, Chemical Engineer
MEMBERS: *Bengt Althin*, B.Sc.
Dr. *Sven Brohult*
Dr. *Peter Fitger*
Dr. *Bengt Sandberg*

SECRETARY-GENERAL

Dr. *Bengt Sandberg*, A-B. Kabi, Stockholm 30

CONGRESS BUREAU

In charge, Mrs. *Karin Prawitz*

TREASURER

Bengt Althin, B.Sc., A-B Kabi, Stockholm 30

As stated in the First Circular, the Congress will comprise a *Physical Chemistry Section* and a *Symposium on the Chemistry of Wood and Wood Constituents*, in Stockholm, from July 29 to August 4, and a *Symposium on Macromolecules*, in Uppsala, from August 5 to 7, 1953.

SECTION BOARDS

1. *Physical Chemistry Section.*

PRESIDENT: Professor *The Svedberg*
VICE PRESIDENT: Professor *Arne Westgren*
CHAIRMAN: Professor *Arne Ölander*
SECRETARY: Professor *Lars Gunnar Sillén*
MEMBERS: Dr. *Cyrill Brosset*
Professor *Hans Bäckström*
Professor *Stig Claesson*
Professor *Gunnar Hägg*
Professor *Ole Lamm*
Dr. *Lars Melander*
Dr. *Stig Sumner*

II. Symposium on the Chemistry of Wood and Wood Constituents.

PRESIDENT: Professor Erik Hägglund

1. Group 21.

CHAIRMAN: Professor Holger Erdtman

SECRETARY: Dr. Gösta Lindstedt

MEMBER: Dr. Bengt Lindberg

2. Groups 22 and 23.

CHAIRMAN: Professor Erik Hägglund

SECRETARY: Hans Wilhelm Giertz, Chemical Engineer

MEMBERS: Dr. Paul Lange

Dr. Bengt Lindgren

III. Symposium on Macromolecules.

PRESIDENT: Professor H. F. Mark

CHAIRMAN: Professor Stig Claesson

SECRETARY: Dr. Kai O. Pedersen

MEMBERS: Dr. P. O. Kinell

Ake Svensson, B.Sc.

Olov Öhrn, B.Sc.

The Organizing Committee reserves the right to alter the programme.

Provisional Timetable

Stockholm

July 29, Wednesday	10.30 Opening Ceremony in Konserthuset (the Concert Hall)
	14.00—17.00 Section Meetings
	Cocktail party at the Technical Museum
30, Thursday	09.00—12.00, 14.00—17.00 Section Meetings
	Visit to Drottningholm, performance in the 18th century theatre
31, Friday	09.00—12.00, 14.00—17.00 Section Meetings
	Visit to Drottningholm (same programme as on Thursday)

Aug. 1, Saturday 09.00—12.00 Section Meetings
Garden party at the Nobel Institutes of Chemistry
and Physics
Informal Congress Dinner
2, Sunday General Excursion to the Stockholm Archipelago,
see page 15
Alt. Visit to Uppsala, see page 15
3, Monday 09.00—12.00, 14.00—17.00 Section Meetings
Reception in the Town Hall
4, Tuesday 09.00—12.00 Section Meetings
13.30—17.00 Section Meetings and Closing Cere-
mony

Uppsala

Aug. 5, Wednesday 12.00—16.00 Meetings
Tea at the University of Uppsala
Demonstration of the Chemical Institutions
6, Thursday 09.00—12.00, 14.00—17.00 Meetings
Banquet at the Old Castle of Uppsala
7, Friday 09.00—12.00 Meetings
In the afternoon visits to Linnæus' Hammarby,
Gamla Uppsala (Old Uppsala) with its mounds
from heathen times, etc.

The Physical Chemistry Section in Stockholm, July 29—August 4

The group division, given in the First Circular, has been slightly
changed, its composition now being:

- 11. Chemical Thermodynamics and Thermochemistry
- 12. Electrochemistry
- 13. Surface Chemistry
- 14. Colloid Chemistry
- 15. Macromolecular Chemistry
- 16. Chemical Kinetics
- 17. Reactions of free radicals
- 19. Other fields of Physical Chemistry

The interest shown in the Macromolecular Symposium in Uppsala has
been very gratifying and a rather large number of applications to read
papers has been received. It has therefore been found necessary to give

more time to Macromolecular Chemistry by having papers in that field also given during the week in Stockholm (the new group 15 above).

If it should happen that a comparatively large number of papers is presented to one of these groups, e.g. group 19, it may be necessary to add further groups.

Congress Lectures will be given by a few invited chemists. The following lectures are already scheduled:

Professor <i>Klaus Cinius</i> , Zürich:	"Die Darstellung reiner Isotopen"
Dean <i>Henry Eyring</i> , Salt Lake City, Utah:	"Some Current Problems of Reaction Rate Theory"
Professor <i>S. R. de Groot</i> , Utrecht:	"Thermodynamics of Irreversible Processes in Physical Chemistry"
Sir <i>Cyril N. Hinshelwood</i> , Oxford:	"The Chemical Kinetics of Autocatalytic Systems"
Professor <i>M. Letort</i> , Nancy:	"La vitesse de combustion du carbone"

**Symposium on the Chemistry of Wood and Wood Constituents
in Stockholm, July 29—August 3**

The morning sessions of the Symposium are to be devoted to surveys of recent advances in the various fields of chemistry of wood constituents and applied wood chemistry, ample time being provided for discussion. The afternoon sessions will be reserved for the reading of short papers, followed by discussion.

As stated in the First Circular, the Symposium will be divided into three groups:

Group 21 will be devoted to the structural elucidation of compounds present in wood. Bark, gums and other products of direct wood chemical interest will be included, however. Discussion on the biochemical and taxonomic significance of these substances is welcome.

Group 22 will deal with the chemistry of cellulose and hemicellulose, and the structure of native and regenerated cellulose fibres. It will also cover the chemistry and chemical technology of pulps, their bleaching and refining, and their properties in relation to papermaking and the manufacture of derivatives.

Group 23 will embrace discussion of the chemistry of lignin, its behaviour in pulping processes and its commercial utilization.

General Lectures (by invitation):

Group 21. Professor L. Ruzicka, Zürich: "From abietic acid to lanosterol."

" 22. Dean H. F. Lewis, Appleton, Wisc.: "Current problems affecting the wider use of wood as a technical raw material."

" 23. Professor K. Freudenberg, Heidelberg: "Über die Konstitution des Lignins."

A reception in connection with a demonstration of the Swedish Forest Products Research Laboratory, Stockholm, is planned.

**Symposium on Macromolecules
in Uppsala, August 5-7**

Group 31

The Symposium in Uppsala will be devoted mainly to macromolecules in solution. As mentioned under the Physical Chemistry Section, papers on macromolecules will also be given in Stockholm in order to avoid too heavy a programme in Uppsala. This arrangement makes it possible to place the papers into groups of common interest without having to split the Symposium on Macromolecules into sections running at the same time. It is planned that papers dealing with experimental methods and macromolecular properties of proteins and polyelectrolytes will be discussed mainly in Uppsala and papers on polymers in Stockholm.

Meetings.

Every meeting will be opened with one or two lectures of a review character given by specially invited scientists. The remaining time will be devoted to lectures (max. 25 min.), short communications (max. 10 min.) and discussion of the papers read.

Preprints.

By the courtesy of Dr. Proskauer of the Interscience Publishers Inc., New York, it will be possible to publish papers and discussions on macromolecules in a special issue of the Journal of Polymer Science which will appear shortly after the end of the meeting. Members of the Symposium are given the opportunity to buy preprints of the papers at a price of *Swed. Kronor 17* for the collection. This amount should be paid into the account of the Congress before April 1, 1953. The preprints will be distributed at the beginning of the Congress. On special request, however, they can be sent to members of the Symposium in

advance. Orders for the preprints should be given on the Final Application Form, enclosed with this circular.

It is felt that this rapid publication of the papers delivered will be greatly appreciated by all participants. For the Uppsala Symposium, the papers, with a synopsis in triplicate not exceeding 300 words, must reach the chairman, Professor *Stig Claesson*, Institute of Physical Chemistry, Uppsala, *before January 15, 1953*. Manuscripts reaching Uppsala later than February 1, 1953, can unfortunately not be published in the special volume due to the necessity of keeping to the time schedule for publication.

Programme

In connection with the Symposium visits will be arranged to University and industrial laboratories. A special ladies programme is also planned. For further details see below.

Exhibition

A Trade Exhibition within the scope of the Congress is planned.

**XVIII CONFERENCE OF THE INTERNATIONAL UNION
OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY**

P R E S I D E N T

Professor *A. Tiselius*, University of Uppsala, Sweden. President of the International Union of Pure and Applied Chemistry.

S E C R E T A R Y - G E N E R A L

Professor *R. Delaby*, 4, Avenue de l'Observatoire, Paris 6ème, France. Secretary-General of the International Union of Pure and Applied Chemistry.

The Conference will consist of the meeting of the Bureau, together with the Section of Physical Chemistry (its Committees and Commissions) and certain divisions of the Applied Chemistry Section, namely "Paper & Board" and "Plastics & High Polymers."

The restriction in the scope of the Conference is due solely to the amount of financial aid which the Union has found it possible to accord in 1953. It need not be stressed that all Committees and Commissions are urgently invited to join in the Conference but in view of the smallness of the amount of funds put at the disposal of the Union by UNESCO, financial aid can only be accorded to members of the following:

- a) The Bureau of the Union.
- b) The Physical Chemistry Section—both Section Committee and Commissions.
- c) Committee of the Section of Organic Chemistry.
- d) Committee of the Section of Applied Chemistry, the Division of Paper & Board and the Division of Plastics & High Polymers and their respective Commissions.

Within the limits of the credits appropriated by UNESCO, these

members will receive from the funds of the Union, an indemnity (limited to \$400 for any person), covering travelling expenses and payable on return from Stockholm in the currency of their respective countries.

The reduction of the credits and the increasing number of sections and divisions (at present 35) have made it essential to restrict, for the time being, subventions to a figure which the Union can afford. Thus the Committee of the Section of Biological Chemistry and the Committee of the Section of Analytical Chemistry do not appear on the budget of the Union for 1953, which is restricted, as above mentioned, to the Bureau and Committees as outlined.

It has been decided that in 1954 the following Sections will receive financial aid, viz:—Section of Inorganic Chemistry and the Section of Organic Chemistry, together with the Divisions and Commissions of the Section of Applied Chemistry, not mentioned above. Such a rotation is envisaged until such time as other funds are available in order to permit, as previously, simultaneous financial aid to all sections meeting in Conference at the same time.

In order to facilitate the work of the organization of the Conference, all those who propose to attend are requested to complete and return the accompanying Application Form, which will be understood to indicate that the member definitely intends to be present, at the earliest possible date, and so that it reaches the Bureau of the XIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, Stockholm, Sweden, not later than March 1, 1953.

It is also essential that every member completing one of these forms should intimate his decision to attend, to the Secretary of the corresponding section within the Union.

**Other Events common to all Members of the Congress
and the Conference**

A programme of receptions and entertainments is being arranged for certain evenings; other evenings will be left free of formal engagements.

Ladies Programme

A special programme of tourist and social interest will be arranged for the ladies and other passive members.

July 29

- 10.30 Opening Ceremony in Konserthuset (the Concert Hall)
- 12.00 Visit to Skansen, open-air museum, zoological gardens and natural park. Lunch.

July 30

- Alt. I. Sightseeing. Conducted walks through the old "City between the Bridges", visit to the Royal Palace and to Riddarholmskyrkan (the Swedish Pantheon). Lunch.
- II. "Social day." By bus to modern housing, schools, welfare institutions, etc., providing a survey of ordinary Swedish life. Lunch.
- III. Visit to Millesgården, home and gardens of the famous Swedish sculptor Carl Milles. Tea.
- IV. Visits to various department stores.

July 31

- I. Water-bus around "Djurgården" island.
Visit to the Art Gallery of the late Royal Prince Eugen at Waldemarsudde. Lunch.
- II. Visit to Gustavsberg potteries, by kind invitation of A-B. Gustavsbergs Fabriker. Inspection of the welfare institutions there. Bathing, weather permitting. Light lunch.
- III. Sightseeing. Conducted walks through the old "City between the Bridges", visit to the Royal Palace and to Riddarholmskyrkan (the Swedish Pantheon). Lunch.

Aug. 3

- I. Visit to Millesgården, home and gardens of the famous Swedish sculptor Carl Milles. Tea.

**Other Events common to all Members of the Congress
and the Conference**

A programme of receptions and entertainments is being arranged for certain evenings; other evenings will be left free of formal engagements.

Ladies Programme

A special programme of tourist and social interest will be arranged for the ladies and other passive members.

July 29

- 10.30 Opening Ceremony in Konserthuset (the Concert Hall)
- 12.00 Visit to Skansen, open-air museum, zoological gardens and natural park. Lunch.

July 30

- Alt. I. Sightseeing. Conducted walks through the old "City between the Bridges", visit to the Royal Palace and to Riddarholmskyrkan (the Swedish Pantheon). Lunch.
- II. "Social day." By bus to modern housing, schools, welfare institutions, etc., providing a survey of ordinary Swedish life. Lunch.
- III. Visit to Millesgården, home and gardens of the famous Swedish sculptor Carl Milles. Tea.
- IV. Visits to various department stores.

July 31

- I. Water-bus around "Djurgården" island. Visit to the Art Gallery of the late Royal Prince Eugen at Waldemarsudde. Lunch.
- II. Visit to Gustavsberg potteries, by kind invitation of A-B Gustavsbergs Fabriker. Inspection of the welfare institutions there. Bathing, weather permitting. Light lunch.
- III. Sightseeing. Conducted walks through the old "City between the Bridges", visit to the Royal Palace and to Riddarholmskyrkan (the Swedish Pantheon). Lunch.

Aug. 1

- I. Visit to Millesgården, home and gardens of the famous Swedish sculptor Carl Milles. Tea.

- II. Visits to various department stores.
- III. Excursion by bus to picturesque Mariefred and Strängnäs. Visit to the old Royal Castle of Gripsholm and its picture gallery. Lunch.
- IV. By bus to typical Swedish country houses and farms. Demonstration of Swedish handicraft etc. Lunch.

Ladies Programme during the Symposium in Uppsala

- August 5 14.00 Sightseeing in Uppsala. Tea.
- 6 10.00 Excursion by bus to the castles and old ironworks estates of Roslagen, e.g. Orbyhus, Forsmark, Österby. Lunch.
- 7 In the afternoon sightseeing and visits to some factories. Tea.

Further details, including prices, will be given in the Third Circular.

Excursions during the Congress and the Conference

Visits to University and industrial laboratories as also to some factories in Stockholm and its vicinity have been arranged. Special arrangements will be made to facilitate individual visits to various institutions of interest.

As mentioned in the provisional timetable, two general excursion programmes will be arranged for the Sunday August 2.

Aug. 2, Sunday,

Alt. U. 09.10 Visit, by bus, to Uppsala
—limited to members not taking part in the Symposium on Macromolecules in Uppsala. Visits to institutions,—for passive members excursion by bus to the castle of Salsta and the church of Tensta,—Linnaeus' home at Hammarby etc.
Price *Swe.d. Kr. 20:—* incl. lunch.

Alt. S. 11.00 General excursion, by boat, to the Stockholm Archipelago. Light lunch at the School of Gymnastics at Lillsved. Gymnastics display and folk-dances.
Price *Swe.d. Kr. 15:—* incl. light lunch.

Excursions after the Congress and the Conference

A number of excursions to laboratories and industries in various parts of Sweden will be arranged. The excursions have been arranged to start on different days and they are thus convenient for the different groups of the Congress. The prices quoted include fares (second class railway, sleeping cars), accommodation, all meals (no extra liquors or beverages), guides, and all tips.

To a certain extent rooms must be shared, as the small country hotels don't have necessary number of single rooms.

Bookings for the excursions should be made on the final application form. Right is reserved for possible alterations in the programme. As the groups are limited, the members are advised to state an alternative excursion in which they wish to take part. There is also a possibility that one or two of the excursions may be cancelled.

Excursion A.

This excursion to the Northern part of Sweden is intended for those participating in the Symposium on the Chemistry of Wood and Wood Constituents. Departure from Stockholm on the night of Monday August 3.

Visits to pulp mills belonging to *Svenska Cellulosa A.B.* (Swedish Cellulose Co.) in the Sundsvall district:

Sätersås—dissolving pulp and sulphite alcohol

Östrand—sulphate pulp, chlorine-alkali

Skönsmön—cellulose and wood research laboratory

Finally a bus trip will be made along the beautiful river Indalsälven to Sollefteå. The excursion ends on Wednesday night August 5 in Långsele where the members can catch the night train for Stockholm or Malmö.

Price Swed. Kr. 195: — Stockholm—Långsele.

Excursion B.

One-day trip on Tuesday August 4 to pulp and papers mills near Stockholm.

Skutskär: Stora Kopparbergs Bergslags A.B.—sodium bisulphite and sulphate pulp, chlorine-alkali, organic products.

Hallstavik: Holmens Bruks och Fabriks A.B.—newsprint.

The trip ends at Uppsala. The Symposium on Macromolecules starts the following day.

Price Swed. Kr. 53: -- Stockholm—Uppsala.

Excursion C.

This excursion to the Southern part of Sweden is intended for those attending the Physical Chemistry Section of the Congress. It starts from Stockholm Tuesday night August 4, when members leave by train for Lund.

Lund: *University of Lund*—chemical and other laboratories
A-B. Akerlund & Rausing—packaging material
A-B. Svenske Torvförädling—peat research laboratory in Lund and peat bog and factory at Sösdala.
Svalöv: *Sveriges Utsädesförening (The Swedish Seed Association)*—research laboratory, cereal chemistry.
Höganäs: *Höganäs-Billeholms A-B.*—ceramics and refractories.

Trip to Kullaberg.

This excursion ends at Hälsingborg and the group breaks up after breakfast on Saturday August 8.

Price Swed. Kr. 280: — Stockholm—Hälsingborg.

Excursion D.

This excursion to the Western part of Sweden is also intended for those attending the Physical Chemistry Section and starts from Stockholm Wednesday morning August 5 with a bus trip through Södermanland and Närke.

Kvarntorp: *Svenska Skifferolje A-B.*—shale oil factory
Bofors: *A-B. Bofors* and *A-B. Bofors Nobelkrut*—metallurgical laboratory and organic research laboratory
Skoghall (near Karlstad): *Uddeholms A-B.*—electrochemical plant
Gothenburg: *Svenska Oljelageri A-B.*—plastics
Chalmers University of Technology—Division for Silica Chemistry Research
" " " " —Swedish Institute for Textile Research

This trip ends on Saturday afternoon August 8. Travellers for England will note that a boat leaves for Tilbury the same night.

Price Swed. Kr. 277: — Stockholm—Gothenburg.

Excursion E.

This excursion to the iron region of Middle Sweden is also suited for those attending the Physical Chemistry Section. The trip starts on

Wednesday morning August 5 from Stockholm.
 Västerås: *A-B. Svenska Metallwerken*—non-ferrous metals
 Hallstahammar: *A-B. Kanthal*—heat resistant alloys
 Gylltorp: *Nitroglycerin A-B.*—explosives
 Fagersta: *Fagersta Bruks A-B.*—iron works
 Sandviken: *Sandvikens Jernverks A-B.*—iron works
 Falun: *Stora Kopparbergs Bergslags A-B.*—organic research laboratory,
 old copper mine (the company was founded in the 14th century)
 Domnarvret: *Domnarvrets Jernverk A-B.*—iron works
 Bus trips (Saturday and Sunday) to central Dalecarlia—Leksand, Täll-
 berg, Rättvik, Mora—with the Zorn museum.
 The party returns to Stockholm on Sunday night August 9, but those
 wishing to be in Gothenburg or Malmö on Monday morning can leave
 the bus at Falun and take the train from there.
Price Swed. Kr. 324: — Stockholm—Falun—Stockholm.

Excursion F.

This excursion goes to the Northern part of Sweden. It is suited for
 those attending the Physical Chemistry Section and starts from Stock-
 holm on Thursday morning August 6. The members will thus have the
 Wednesday free in Stockholm after the end of the Congress.

Uppsala: University institutions.

A-B. Pharmacia—pharmaceuticals
 Alt. Sightseeing to the Cathedral, Linnaeus' Hammarby and
 Old Uppsala

Sundsvall district: *Stockholms Superfosfat Fabriks A-B.*—electro-
 chemical plant, plastics, acetylene chemistry
Svenska Cellulosa A-B. (Swedish Cellulose Co.)—
 the cellulose and wood research laboratory at
 Skönsmon

Bus trip through the beautiful country along the river Indalsälven,
 Ådalen and Nordingrån (Saturday and Sunday).

Örnsköldsvik: *Mo och Domjö A-B.*—sulphite pulp, organic chemistry
 Robertsfors: *ASEA*—glass fibres, mica insulation

Skellefteå: *Bolidens Gruv A-B.*—Boliden copper mine, Rönnskär smelt-
 ing works, research laboratory (Cu, Pb, As, Au, Se, Co)

The trip concludes in Skellefteå on Tuesday evening August 11.
 Those wishing to return may take the night train to Stockholm but those
 wishing to go further north can proceed with trip H.

Price Swed. Kr. 440: — Stockholm—Skellefteå.

Excursion G.

This excursion also goes to the Northern part of Sweden. It is suited for those attending the Symposium on Macromolecules and starts from Uppsala on Friday afternoon August 7. Visits are planned to factories and laboratories of interest for cellulose chemists.

Sundsvall: *Svenska Cellulosa A-B. (Swedish Cellulose Co.)*—the cellulose and wood research laboratory at Skönsmon.

This group will then join group F for the bus trip along Indalsälven and through Ådalen and Nordingrå.

Örnsköldsvik: *Mo och Domjöö A-B.*—sulphite pulp, spent liquor recovery, sulphite alcohol, organic products, research laboratory

Husum: *Mo och Domjöö A-B.*—chlorine dioxide bleached sulphate pulp

Hörnefors: *Mo och Domjöö A-B.*—sulphite pulp and paper.

The trip ends at Umeå on Tuesday evening August 11. Those wishing to return then take the night train to Stockholm, but those wishing to go further north can proceed with trip H.

Price Swed. Kr. 355: — Uppsala—Umeå.

Excursion H.

Participants in trips F and G who wish to see the northernmost part of Sweden will join together to form this group. The members from group G will leave Umeå on Wednesday morning August 12 and those from group F will leave Skellefteå a little later, meeting the others on the north-bound train.

Kiruna: *Luossavara-Kiirunavara A-B.*—Kiruna iron mines.

Trip to Jukkasjärvi.

Abisko tourist station at Lake Torne träsk.

(Norway) Narvik iron ore shipping. Trip on the fjord.

Please note that citizens of certain countries need a Norwegian visa and also a visa to re-enter Sweden!

This trip ends on Sunday morning August 16. It is possible to return to Stockholm by train or by ship along the Norwegian coast.

Price Swed. Kr. 295: — Skellefteå or Umeå—Narvik.

Excursion J.

This excursion to Western Sweden is intended for those attending the Symposium on Macromolecules. After the conclusion of the Symposium the members must take some suitable train to Stockholm to enable them to leave on the trip by night train August 7.

Skoghall (near Karlstad): *Uddeholms A-B.*—sulphite and prehydrolysed sulphate pulp, paper, chlorine-alkali.

On Saturday afternoon and Sunday sightseeing trips will be arranged to places of beauty in the province of Värmland.

Säffle: *Billeruds A-B.*—sulphate and sulphite (mostly dissolving) pulp, greaseproof and kraft paper.

Gothenburg: *Svenska Oljeslageri A-B.*—plastics
Chalmers University of Technology—Swedish Institute for Textile Research.

This trip ends on Tuesday afternoon August 11. Those going to England will note that a boat leaves for Tilbury that night.

Price Swed. Kr. 327:— Stockholm—Gothenburg.

Papers and Abstracts

Binding offers of papers are cordially invited and should be sent in, preferably on forms which can be obtained from the Congress Bureau, as soon as possible and in any case not later than *March 1, 1953*. Members whose contributions are accepted will be notified shortly after this date regarding the practical details.

Those who have already sent in preliminary applications to read papers are asked to fill in the enclosed forms for binding offers and return them as soon as possible.

On account of the great number of papers already announced, it is impossible, as a rule, to allow more time than 15 minutes for each paper—for the Symposium on Macromolecules the time is limited to 25 minutes (10 minutes for short communications)—in order to allow ample time for discussion. Exceptions are made only for Congress Lecturers and some other specially invited speakers. It is essential for the smooth progress of the programme that no one should take more time for his paper than that to which he is entitled.

The final application to read papers should be accompanied by a brief abstract, not exceeding 300 words, in the space provided on the application form, not later than *March 1, 1953* (special details regarding papers for *Uppsala* see pages 10—11). The price of the Abstract Book will be Swed. Kr. 10 for each copy, to reach the Congress Bureau before *April 1, 1953*. The Abstract Book will be distributed at the beginning of the Congress. On special request, however, it may be sent in advance. Orders for the Abstract Book should be given on the Final Application Form.

Congress Language

Although contributions may be presented in any language, it is felt that those in English, French or German, and especially those in English, will be most readily understood by the majority of members.

Final Application

A Final Application Form is enclosed with this circular. Each active member of the Congress is requested to complete this form and mail it so that it reaches the Congress Bureau *before March 1, 1953*. Those who have sent in their preliminary application, are kindly requested to also fill in and send the *binding* form as mentioned above.

Membership Fee

The membership fee, Swed. Kr. 50:— for active and Kr. 30:— for passive member—accompanying family—should be paid *before May 15, 1953*, by draft on our bank, Svenska Handelsbanken, Stockholm, Sweden, to the account of the Congress.

Banking

During the Congress, Svenska Handelsbanken will have a branch office in the Congress Bureau.

Accommodation

The Congress Bureau has appointed the Travel Bureau RESO, Stockholm, as official travel agent for the Congress. RESO will also be responsible for making satisfactory hotel arrangements.

Members are advised to book rooms well in advance and on *March 1, 1953*, at the latest as hotels in Stockholm and Uppsala are heavily booked

for the summer months. The special "application form for accommodation", enclosed with this circular, should be used.

Rooms will be available at the following approximate price:

1. *Hotels*

- a) Room with 1 bed, without bath, Swed. Kr. 10:— — 20:—
- b) " " 1 " private bath, " " 15:— — 25:—
- c) " " 2 beds, without bath, " " 20:— — 30:—
- d) " " 2 " private bath, " " 30:— — 50:—

Tips and breakfast not included in the price.

2. *Boarding Houses*

- a) Room with 1 bed, without bath Swed. Kr. 8:— — 12:—
- b) " " 1 " with bath, " " 10:— — 15:—
- c) " " 2 beds, without bath, " " 16:— — 20:—
- d) " " 2 " with bath, " " 18:— — 24:—

Tips and breakfast not included in the price.

3. *Private Houses*

- a) Room with 1 bed Swed. Kr. 7:— — 10:—
- b) " " 2 beds " " 14:— — 20:—

Breakfast not included in the price. No tips for private houses.

As rooms at the desired price may not be available, visitors are requested to indicate whether rooms at a higher or lower price should be reserved; or whether they would be willing to share a room, and, if so, with whom.

Meals

The approximate costs of meals in Stockholm are as follows:

Breakfast 2—4 Swed. Kr.

Lunch 3—5 " "

Dinner from 4 " "

Tip not included.

During the Congress, lunch for active members will be arranged in the Student's Dining Hall at the Royal Institute of Technology. Prices not yet fixed.

Travel arrangements

For travel arrangements abroad RESO will cooperate with AMERICAN EXPRESS Co. Participants from abroad are requested to call at the nearest American Express office.

RESO will have a branch office in the Congress Bureau.

In view of the high demand for travel service in Europe as well as to and from Europe, bookings of sea and air passages during the summer of 1953 will be heavy. Members are strongly advised to apply for their passages at their earliest convenience.

Early application for membership will enable the Congress Bureau to facilitate Swedish visa when necessary.

Certain reductions in railway fares on the Swedish State Railways will be granted to members. Forms and detailed information about this will be sent to members in good time.

Congress Bureau

The Headquarters of the Congress will be at the Royal Institute of Technology (Kungl. Tekniska Högskolan), Valhallavägen 79, Stockholm 70.

The Congress Secretariat is located in the building of the Department of Chemistry, Kemistvägen 39. Postal address: XIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, Stockholm 70, Sweden. Telephone: Stockholm 21 83 04. Cables: "Congresschem", Stockholm.

Clothing

No formal dress will be required.

The average temperature in Stockholm in July and the beginning of August is 20°C (68°F) in the day and 14°C (57°F) at night. A light raincoat for men and a warm coat for ladies are recommended, as the nights can sometimes be rather chilly.

Further communications

will be sent out only to those from whom *binding* applications, enclosed with this circular, have been received.

A detailed General Programme will be available to Congress members upon their arrival in Stockholm. In *March* a Third Circular will give further details regarding arrangements. A Fourth Circular giving last minute news will be sent out in *June*.

All those proposing to attend the Congress, are earnestly requested to complete and return the accompanying *binding* applications at the earliest possible date, at the latest to reach the Congress Bureau, Stockholm 70, on *March 1, 1953*.

We hope you will find it possible to come to Stockholm and Uppsala for the Congress and bid you welcome.

Stockholm, December 1952.

THE ORGANIZING COMMITTEE

Closing dates		
Manuscripts for papers for the Symposium on Macromolecules	January	15, 1953
Final application for membership and excursions	March	1, 1953
" " " reading papers	"	1, 1953
Abstracts	"	1, 1953
Payment for Abstract Book	April	1, 1953
" " Preprints—Macromolecules—	"	1, 1953
" " Membership fee and fares	May	15, 1953

All communications regarding the Congress should be addressed to:
XIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, Stockholm 70, Sweden.

List of Members

International Union of Pure and Applied Chemistry

XIIIth
INTERNATIONAL CONGRESS
OF PURE AND APPLIED
CHEMISTRY

XVIIth
CONFERENCE OF THE UNION

Stockholm, July 29 to August 4, 1953
Uppsala, August 5 to 7, 1953

*XIIIth International Congress of Pure and
Applied Chemistry*

Members listed up to July 14, 1953

The Swedish alphabetical order is used. Consequently, A, Å, and Ö are found at the end of the list.

Abrahamzik, Ernst, Dr., Badische Anilin u. Sodafabrik, Ludwigshafen, Germany. (Austrian)
Abrahamzik, Irene, Mrs.
Adamik, Karl, Professor, Dipl.Ing., Techn. Hochschule, Kopernikusg. 24, Graz, Austria.
Adams, Mabelle, Elaine, Miss, c/o B.G.G.R.A., 2a Dalmeny Ave., London N. 7., Great Britain. (American)
Adams, Robert R., Director, Battelle Institut, Frankfurt Main-W-13, Germany. (American)
Adams, Roger, Professor, 603, Michigan Ave., Urbana, Illinois, U.S.A.
Adams, Lucile W., Mrs.
Adkins, Aubyn L., Mr., American Embassy, Keysign House, 429, Oxford Street, London W. 1, Great Britain. (American)
Adler, Erich, Professor, Institutionen för organisk kemi, Chalmers Tekniska Högskolan, Gibraltargatan 5 A, Gothenburg, Sweden.
Adler, Annemarie, Mrs.
Almeri, Eva, Dipl.Ing., State Serum Institute, Fabianink. 24, Helsinki, Finland.
Alexander, Peter, Dr., Chester Beatty Research Inst., Fulham Road, London S.W. 3, Great Britain.
Alexander, June, Mrs.
Allard, Georges, Dr. es. Sc., 2, rue du Gril, Paris Ve, France.
Allard, Simone, Mrs.
Allard, Nicole, Miss
Allen, Sidney James, Mr., British Celanese Ltd., 22-23, Hanover Sq., London W. 1, Great Britain.
Allgen, Lars-Göran, Med.dr., docent, Nockebyvägen 74, Bromma, Sweden.
Almin, Karl Erik, Fil. lic., Valhallavägen 131, Stockholm Ö, Sweden.
Althin, Bengt, Fil. kand., AB Kabi, Stockholm 30, Sweden.
Alipione, Nevenka, Dr. Chemistry, Via Conservatorio 13, c/o Chatillon, Milan, Italy.
Alfeldt, Olov, Civilingenjör, Vesslevägen 6, Bromma, Sweden.
Alusker, Egil, Docent, Chem. Inst., University of Bergen, Bergen, Norway.

Ambrosino, Carlo, Dr., Via Susa No. 31, Torino, Italy.
Ambrosino, Pachele, Mrs.
Ancizar-Sordo, Jorge, Dr., Laboratorio Quimico Nacional, Apartado 2577, Bogotá, Colombia.
Andersen, Bjorn, Director, 38 Park Road, Maplewood, N.J., U.S.A.
Andersen, Carl Christian, Professor, Norges Tekniske Högskole, Trondheim, Norway.
Andersen, Ingeborg Maria, Fil. kand.
Andersen, Lars Henrik, Fil. mag., Regeringsgatan 3 B, Helsinki, Finland.
Andersen, Palle Frede, Mag. Scient., Kem. Lab. B, Solvgade 83, Copenhagen K, Denmark.
Andersen, Birthe, Mrs.
Anderson, Arthur B., Research Biochemist, Univ. of California, 213 Forestry Bldg., Berkeley 4, Cal., U.S.A.
Anderson, Arthur B., Mrs.
Andersson, Hugo A., Fil. lic., Agnesberg, Sweden.
Andersson, A. G. Lennart, Civilingenjör, AB Rörstrands Porslinsfabrik, Lidköping, Sweden.
Andrisano, Renato, Professor, Viale Androne 25, Catania, Italy.
Andsten, Carl Axel, Chem. Engineer, c/o AB Igete, St. Eriks torg 3, Gollenburg, Sweden. (Finnish)
Andsten, Nina, Mrs.
Andersson, Gunnar, Civilingenjör, Institutionen för fysikalisk kemi, Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm 70, Sweden.
Annestrand, E. A., Civilingenjör, AB Separator, Fleminggatan 8, Stockholm K, Sweden.
Anson, Eugene, Dr. rer. nat., Thames Plywood Manufacturers Ltd., Harts Lane, Barking, Essex, Great Britain.
Anson, Eva, Mrs.
Anthoni, Berndt, O. V., B. Sc., Tehtaank, 6 B 26, Helsinki, Finland.
Anthoni, Karin J., Mrs.
Ant-Wuorinen, Olli Viljo Anton, Professor, c/o The State Institute for Technical Research, Lönnrotinkatu 37, Helsinki, Finland.
Apler, Hakan, Civilingenjör, Stromsbruk, Sweden.
Arlman, Evert Johannes, Dr., Koninklijke Shell-Laboratorium, Badhuisweg 3, Amsterdam N., Holland.
Arrhenius, Sven Erik, Laborator, Apelvägen 28, Stocksund, Sweden.
Arrhenius, Kerstin, Mrs.
Arthur, John Rex, Dr., B.C.U.R.A., Randalls Road, Leatherhead, Surrey, Great Britain.
Arthur, Jessica Ruth, Mrs.
Ashley, Samuel E. Q., Mr., Appliance Park, General Electric Co., Louisville, Kentucky, U.S.A.
Asplund, A., Ingenjör, Örevägen 11 A, Höglandstorget, Bromma, Sweden.

Assarsson, Gunnar, Dr., Sveriges Geologiska Undersökning, Stockholm 50, Sweden.

Assarsson, Alice, Mrs.

Assmann, Saara, Katarina, Fil. dr., Alviksvägen 11-13, Bromma, Sweden. (Finnish)

Aulin-Erdtman, Gunhild M. E., Fil. lic., Valhallavägen 71 III, Stockholm O, Sweden.

Auripillius, Bengt, Fil. dr., Lötgatan 1, Sundbyberg, Sweden.

Auripillius, Karin, Fil. kand., Lötgatan 1, Sundbyberg, Sweden.

Ayroud, Abdul Medjid, Eng., Ecole Française de Papeterie, Grenoble, France. (Syrian)

Baccaredda, Mario, Prof., Istituto di Chimica Industriale, Università, Bari, Italy.

Böck, Ernst, Civilingenjör, Svenska Skogsforskningsinstitutet, Stockholm, Sweden.

Budger, Geoffrey Malcolm, Dr., Official Australian Delegate, 19 Hill Close, Horsell, Working, Great Britain. (Australian)

Bain, Joseph Paul, Dr., The Glidden Co., Naval Stores Division, P. O. Box 389, Jacksonville 1, Florida, U.S.A.

Baker, Arthur, Mr., Royal Aircraft Establishment, Farnborough, Hants, Great Britain.

Baldwin, Robert L., Mr., Dept. of Biochemistry, Oxford, Great Britain. (American)

Bannister, Derek William, Mr., Merton College, Oxford, Great Britain.

Börjesson, Ernst Herbert, Professor, Farmakologiska Institutionen, Universitetet, Uppsala, Sweden.

Barbassa, Carla, Dr., Via Antonio Magri 18, Crema (prov. di Cremona), Italy.

Bartos-Rosenberg, Agnes, Ingenjör, Tegellbruksvägen 11-13, Lägersten, Sweden.

Bartunek, Richard, Dr.-Ing., Banderath (Bezirk Aachen), Germany.

Bastensen, Otto, Dr., Oslo Universitet, Blindern, Oslo, Norway.

Bate-Smith, E. C., Dr., Low Temperature Res. Station, Cambridge, Great Britain.

Baun, C. E. H., Prof., Chemistry Department, The University, Liverpool, Great Britain.

Baun, Winifred, Mrs.

Bayer, Otto, Prof. Dr., Dr.h.c., Carl Rumpffstr. 79, Leverkusen-Bayerwerk, Germany.

Bayer, Eleonore, Mrs.

Benti, Enrico, Dr., Via Mario Pagano 54, Milan, Italy.

Benti, Pierina, Mrs.

Becker, Wilhelm, Dr. phil., Kölnerstr. 349, Leverkusen-Bayerwerk, Germany.

Beckey, Hans-Dieter, Dr., Pipinstr. 9, Bonn, Germany.

Beersmans, Julius Edwardus, Dr., Zurenborgstraat 18, Antwerp, Belgium.
Bell, David James, Dr., Biochemistry Department, The University, Cambridge, Great Britain.
Bell, Ronald Percy, Dr., Balliol College, Oxford, Great Britain.
Bénard, Jacques, Professor, 53, rue Boucicaut, Fontenay aux Roses, France.
Bénard, Jacques, Mrs.
Benoit, Jean, Directeur du Laboratoire Central, 11, rue de la Baume, Paris VIIIe, France.
Benoit, Simone, Mrs.
Berend, Gertrude, Dr., c/o Hoffman-La Roche Inc., Roche Park, Nutley 10, N.J., U.S.A.
Berg, T. G. Owe, Mr., Avesta Jernverks AB, Avesta, Sweden.
Bergck, Tryggve, Civilingenjör, Billeruds AB, Säffle, Sweden.
Bergck, Sigrid, Mrs.
Bergkvist, K. Tage E., Fil. dr., Hantverkargatan 88, Stockholm Sweden.
Berglund, S. Dag Torsten, Civilingenjör, Murarvägen 19, Bromma, Sweden.
Berglund-Larsson, Ulla B., Fil. mag., Mrs., Nobelinstitutet för Kemi, Stockholm 50, Sweden.
Bergmann, Ernst David, Ph. D., Scientific Dept., Ministry of Defence, Hakeriyah, Tel-Aviv, Israel.
Bergmann, Anna, Mrs.
Bergmann, Ludwig, Professor, Laufdorfer Weg 59, (16) Wetzlar, Germany.
Bergström, Gunilla, Miss, Tegnérlunden 10, Stockholm, Sweden.
Bergström, Jan I. V., Civilingenjör, Drottning Kristinas väg 61, Stockholm Ö, Sweden.
Berkem, Ali Rıza, Professor, Fen Fakültesi Fizikokimya Enstitüsü, Üniversitesi, İstanbul, Turkey.
Berlin, Hans Allan, Civilingenjör, AB Kabi, Stockholm 30, Sweden.
Bernard, Johannes, Cand.phys., Unterdorfstr. 6, Mondorf Rhein, Germany.
Berndtsson, Berndt-Sigurd, Civilingenjör, Svenska Oljeslageri AB, Gothenburg 5, Sweden.
Berne, Eric, Civilingenjör, Inst. for Karunkemi, Chalmers Tekniska Högskola, Gibraltargatan 5 H, Gothenburg, Sweden.
Berner, Endre, Professor, Universitets kjemiske institutt, Blindern, Oslo, Norway.
Berner, Erna, Mrs.
Bertocci, Ugo, Dr., Laboratorio di Elettrochimica del Politecnico, P. za Leonardo da Vinci 32, Milan, Italy.
Bertrand, Jacques E., Pharmacien, 158, Avenue Voltaire, Brussels 3, Belgium.
Bethge, Per Olof, Fil. kand., Västerled 8, Bromma, Sweden.

Berington, John Guthbert, Dr., Chemistry Dept., The University, Birmingham 15, Great Britain.

Bianchi, Giuseppe, Dr., Laboratorio di Elettrochimica del Politecnico, Piazza Leonardo da Vinci 32, Milan, Italy.

Bigelsen, Jacob, Dr., Brookhaven National Lab., Upton, Long Island, New York, U.S.A.

Bischoff, Hans, Dipl.-Chemiker, Goethestr. 26, Bonn, Germany.

Bischoff, Jean, Dr.Sc., Quai de Rome 93, Liège, Belgium.

Bjellerup, Lars, Fil. lic., Bryggaregatan 22 D, Lund, Sweden.

Bjerrum, N. J., Professor, Bjerregaardsvej 1, Copenhagen Valby, Denmark.

Björkman, Anders E. G., Tekn. lic., Billeruds AB, Säfle, Sweden.

Björkman, Kerstin C., Mrs.

Björkman, T., Civilingenjör, AB Stockholms Bryggerier, Stockholm, Sweden.

Björkqvist, Karl Johan, Civilingenjör, Billeruds AB, Säfle, Sweden.

Björkqvist, Britt Ingegerd, Mrs.

Björling, Henrik, Ingenjör, AB Kabi, Stockholm 30, Sweden.

Blackburn, Stanley, Dr., 39, Gotts Park Avenue, Armley, Leeds 12, Great Britain.

Blain Michel, Renée, Mr., Apartado 3895, Caracas, Venezuela.

Blakey, William, Dr., c/o British Industrial Plastics Ltd., Oldbury, Birmingham, Great Britain.

Blakey, Clara Elizabeth, Mrs.

Blikstad, Finn, Overingenjör, A/S Borregaard, Sarpsborg, Norway.

Blom, Axel Viggo, Dr. phil., Monti della Trinità, s. Locarno, Switzerland.

Blomgren, Erik, Ammannens, Kemiska Institutionen, Uppsala, Sweden.

Blomgren, Beril, Mrs.

Blount, Reginald Willis, Mr., Ministry of Education, Curzon Street, London W. 1, Great Britain.

Blume, Roe C., Ph. D., 316 Wayneridge Road, Waynesboro, Virginia, U.S.A.

Boardman, Norman Keith, Mr., Low Temperature Research Station, Downing St., Cambridge, Great Britain.

Boardman, Norman Keith, Mr.

van Boekone, Cornelis, Chem. Drs., Vezelinstituut T.N.O., Mijnsbouwsstraat 16 a, Delft, Holland.

Bodman, Gösta, Professor emer., Fil. dr., Valhallavägen 131, Stockholm, Sweden.

Bockenoogen, Hendrik Albert, Dr., Dordwijklaan 8, Dubbeldam, Holland.

Bockenoogen, Gertruida, Mrs.

de Boer, Jan Hendrik, Professor Dr., Central Laboratory Staatsmijnen, Geleen, Holland.

de Boer-Malcolm Swanson, Evangeline Anne, Mrs.

Boissonnas, Roger Aymon, Dr., 6, Rue Emile Yung, Geneva, Switzerland.

Boivin, Jean L., Research Chemist, 131 Avenue Rochette, Ste Foy, Quebec, P.Q., Canada.

Bokhoven, Cornelius, Dr., Central Laboratory, Staatsmijnen, Geleen, Holland.

Bolin, Iwan, Fil. dr, Sveavägen 81, Stockholm, Sweden.

Bolland, John Lawson, Dr., British Rayon Res. Ass., Barton Dock Rd., Urmston, Manchester, Great Britain.

Bonhoeffer, Karl Friedrich, Professor Dr., Merkelstr. 25, Göttingen, Germany.

Bonhoeffer, Grete, Mrs.

Borello, Enzo, Dr., C. Montevecchio 49, Torino, Italy.

Borgin, Gerd Lystad, Mag. scient., A S Borregaard, Sarpsborg, Norway.

Borocco, André Louis, General Manager, Compagnie de Saint-Gobain, 1 bis, Place des Saussaies, Paris VII^e, France.

Borocco, Christiane Marie, Mrs.

Boterendbrood, Elizabeth L., Miss, c/o Jansson, Tre Liljor 1, Stockholm, Sweden, (Dutch)

Bottomley, Warwick, Dr., Chemistry Dept., University, Nottingham, Great Britain. (Australian)

Bourne, Edward John, Dr., Chemistry Dept., University, Birmingham, Great Britain.

Boyd, George Edward, Assoc. Dir., Lab. V., Anorg. & Phys. Chem. Rijksuniversiteit Leiden, Hugo de Groot Str. 27, Leiden, Holland. (American)

Boyd, Valborg R., Mrs.

Boges-Watson, John, Mr., Courtaulds Limited, No. 1 Laboratory, Coventry, Great Britain.

Bradbury, James Howard, Mr., Chem. Dept., University, Birmingham 15, Great Britain. (Australian)

Bradbury, Ruth Marian, Mrs.

Brandt, Paul, Mag. Scient., Vestergade 3 III, Copenhagen K, Denmark.

Brandt, Conney, Mrs.

Brauns, E. E., Research Associate, 306 E. South River Street, Appleton, Wis., U.S.A.

Brdicka, Rudolf, Professor, Lazarská 5, Prague II, Czechoslovakia.

Bredée, Hendrik Leendert, Dr., Velperweg 76, Arnhem, Holland.

Bremer, Thérèse, Dr., 9, rue Isidore Verheyden, Brussels, Belgium.

Bremner, John McColl, Dr., Rothamsted Experimental Station, Harpenden, Herts, Great Britain.

Bremner, Eleanor Mary, Mrs.

Brenet, Jean-Paul, Dr. Sc., Eng., 9, rue d'Artois, Paris VIII^e, France.

Brenet, Emilie, Mrs.

Brenet, Henri, Mr.

Brigleb, Günther Hans, Professor Dr., Chem. Inst., Phys. Chem. Abt., Röntgenring 11, Würzburg, Germany.

Brill, Rudolf, Prof., Dr. Phil., 99 Livingston Street, Brooklyn, New York, U.S.A. (German)

Briner, Emile, Professor, 25, Quai du Mt. Blanc, Geneva, Switzerland.

Brissaud, Louis, Eng., 12, Quai Henri IV, Paris IV, France.

Brissaud, Geneviève, Mrs.

Brocart, Jean-Marie, Director, 11, rue de la Baume, Paris VIII, France.

Brocart, Denise, Mrs.

Brodz, Engelbert, Dozent, Währingerstrasse 12, Vienna IX, Austria.

Brohult, Sven F. A., Dr., Ekstigen 5, Bromma, Sweden.

Broida, Herbert P., Dr., Section 3.1, National Bureau of Standards, Washington 25, D.C., U.S.A.

Brosset, Cyrill, Professor, Eriksbergsgatan 8 A, Stockholm, Sweden.

de Brouckere, Lucia, Professor, 2, Avenue du Congo, Brussels, Belgium.

Bruno, Maria, Dr., Via Vincenzo Bellini 1, Padova, Italy.

Brushane, Greta Irma, Fil. mag., Soumarho, Dickursby, Finland.

Braun, Henrik H., Dipl. ingenjör, Tavastgatan 32 E, Åbo, Finland.

Braun, Katarina, Mrs.

Brunn, Torger Andreas, Techn. dr., Institutt for organisk kjemi, Norges Tekniske Høgskole, Trondheim, Norway.

Bruglants, Albert Léon Gustave, Professor, 98, rue de Namur, Louvain, Belgium.

Bruglants, Céline Marie, Mrs.

Bruguelsson, Harry, Civilingenjör, AB Atomenergi, Box 9012, Stockholm, Sweden.

Bränd-Persson, Asa, Fil. kand., Sockenvägen 541, Enskede, Sweden.

Buchdahl, Rolf, Dr., Plastics Div., Monsanto Chemical Co., Springfield, Mass., U.S.A.

Buchdahl, Rosa, Mrs.

Burchhart, Jacqueline, Miss, C.N.R.S., Centre d'Etudes de Physiques Macromoléculaires, 3, rue de l'Université, Strasbourg, France.

Bureau, Jean, Manager of Inorg. Dept., 210, Avenue Aristide Briand, Antony (Seine), France.

Burnell, George Murray, Dr., Chemistry Dept., The University, Birmingham 15, Great Britain.

Burrol-Marti, Fernando, Professor, Facultad Ciencias, Universidad, Madrid, Spain.

Burström, Hans, Professor, Botaniska Laboratoriet, Lunds Universitet, Lund, Sweden.

Bux, Willem, Dr., Plastics Research Institute, Julianalaan 131, Delft, Holland.

Bushill, John Herbert, Dr., Lyons Laboratories, Cadby Hall, London W. 11, Great Britain.

Busse, Warren F., Dr., E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, U.S.A.
Busse, Fritz C., Mrs.
Bussetti, Giuseppina, Miss, Secretary, Via Montevetto 9, Genoa, Italy
Butenandt, Adolf, Prof., Gmelinstr. 8, Tübingen, Germany.
Butler, John Alfred Valentine, Dr., Chester Beatty Research Institute, Fulham Rd., London S.W. 3, Great Britain.
Butler, Margaret L., Mrs.
Buurman, Aart, Mr., Velperweg 76, Arnhem, Holland
Büchner, E. H., Prof., Piet Heindlaan 3, Velp (G), Holland.
Büchner, C. S., Mrs.
Bystrom, Ann Marie, Fil. lic., Sveriges Geologiska Undersökning, Stockholm 50, Sweden.
Bäckström, Hans L. J., Professor, Chalmers Tekniska Högskola, Gothenburg, Sweden.
Böttcher, Carl J. F., Prof. Dr., Koninklijke/Shell-Laboratorium, Badhuisweg 3, Amsterdam N, Holland.

Cagliaris, Albertina, Dr., Via Bocconi 9, Milan, Italy.
Caglioti, Vincenzo, Professor, Via E. Denza n. 9, Rome, Italy.
Caglioti, Adriana, Dr.
Caglioti, M. Teresa, Miss
Cagnasso, Aldo, Dr., Via Palestro n. 22, Milan, Italy.
Cagnasso Ramazzoni, Carla, Prof.
Cahn, Robert Sidney, Dr., Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London W. 1, Great Britain.
van Lakenberghe, Jean-Léon, Dr., Ass.n pour les Etudes Texturales, 4, rue Montoyer, Brussels, Belgium.
Calbet, Edouard, Professor, 22, Boulevard d'Arras, Marseille, France.
Calbet, Marcelle, Mrs.
Calbet, Pierre, Mr.
Campbell, Alan N., Professor, Dept. of Chemistry, University of Manitoba, Winnipeg, Canada.
Campbell, Hugh, Dr., May & Baker Ltd., Dagenham, Essex, Great Britain.
Cantow, Hans-Joachim, Dr. rer. nat., Inst. f. physikalische Chemie, Universität, Mainz, Germany.
Capell, Leonard T., Dr., Ohio State University, Columbus, Ohio, U.S.A.
Cateri, Giorgio, Professor, Via Panaro 11, Rome, Italy
Carlqvist, Birger, Dr., Furusundsgatan 16, Stockholm, Sweden
Carlsson, Carl-Gösta, Ingenjör, Garvannes AB Weibull, Landskrona, Sweden.
Carpieni, Georges, Maître de Conférences, Faculté des Sciences, Place Victor Hugo, Marseille, France
Carter, Herbert E., Professor, 401 East Chemistry Building, Urbana, Ill., U.S.A.

Carter, Elizabeth D., Mrs.
Castagne, Emile, Director, 10, Chaussée de Louvain, Tervuren, Belgium.
Cavagnera, Pietro, Dr., Via Casanova n. 1, Melzo, Milan, Italy.
Cederquist, Karl N., Civilingenjör, Stora Kopparbergs Bergslags AB, Falun, Sweden.
Cederquist, Birgit, Mrs.
Cedodt, Jean Oscar, Ingenjör, Skånska Åttiksfabriken AB, Perstorp, Sweden.
Centola, Germano, Prof. Dr., Piazza Leonardo da Vinci 26, Milan, Italy.
Cerf, Roger, Professor, Institut de Physique, 3, rue de l'Université, Strasbourg, France.
Cetini, Giuseppe, Dr., Via Cialdini 43, Torino, Italy.
Cetini-Nocilla, Maria Teresa, Dr.
Chambret, Rémy Fernand, Dr., Sté Rhodiaceta, 45, rue du Tunnel, Lyon (Rhône), France.
Chambret, Jeanne Marie, Lady.
Champagne, Madeleine, Attachée de recherches, C.N.R.S., Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire, Strasbourg, France.
Champetier, Georges, Professor, 10, rue Vauquelin, Paris Ve, France.
Charlesby, Arthur, Dr., AERE, Harwell, Didcot, Berks, Great Britain.
Chaudron, Georges, Professor, 76, rue Bonaparte, Paris VIe, France.
Cheesman, Geoffrey H., Dr., The University, Reading, Great Britain.
Cheesman, Gertrude, Mrs.
Cherbulez, Emile, Professor, Ecole de Chimie, Geneva, Switzerland.
Chesley, Kenneth G., Director of Research, Crossett Lumber Co., Crossett, Arkansas, U.S.A.
Chirnside, Ralph Clark, Mr., 18, Mulgrave Rd., Harrow, Middlesex, Great Britain.
Chirnside, Lucy Mabel, Mrs.
Chirnside, Margaret Isabel, Miss.
Christiansen, Jens Anton, Professor, Blegdamsvej 19, Copenhagen, Denmark.
Cirilli, Vittorio, Professor, Politecnico, Castillo del Valentino, Torino, Italy.
Cirilli, Grazia, Mrs.
Clavsson, Ingrid, Fil. lic., Fysikalisk Kemiska Institutionen, Uppsala, Sweden.
Clavsson, Karl Olof, Agronom, Olberga, Eldtomta, Sweden.
Clavsson, Stig M., Professor, Fysikalisk-Kemiska Institutionen, Uppsala, Sweden.
Clar, Eric, Dr. Ing., Chem. Dept., University, Glasgow, Great Britain.
Clusius, P. A. Klaus, Professor, Rämistr. 76, Zürich, Switzerland (German).
Clusius, Friedel, Mrs.

Cocker, Wesley, Professor, Chemical Laboratory, Trinity College, Dublin, Ireland. (British)
Cocker, Eleanor G., Mrs.
Cocker, Kathryn E., Miss.
Collin, Bengt, Civilingenjör, AB Statens Skogsindustrier, Forskningslaboratoriet, Djursholm, Sweden.
Comolli, Cesare, Dr., Via Antonio Magri 18, Crema (prov. di Cremona), Italy.
Conrad, Thomas, Ing. agr., Tamins Grisons, Switzerland.
Conradin, Fritz, Dr., Tamins Grisons, Switzerland.
Constable, Frederick, H., Ord. Professor, Fizikokimya Enstitüsü, Fen Fakültesi, Üniversitesi, Istanbul, Turkey. (British)
Constable, David Naet, Mr.
Counay, Brian Evans, Dr., Chester Beatty Inst., Fulham Road, London S.W. 3, Great Britain.
Coups, Jan, Professor Dr., De Lairesestraat 171, Amsterdam-Z, Holland.
Coppadoro, Angelo, Professor, Via S. Paolo 10, Milan, Italy.
Coppadoro, Anna, Mrs.
Coppick, Sydney, Dr., c/o American Viscose Corp., Marcus Hook, Pa., U.S.A. (British)
Corbière, P. C. E. Jacques, Dr., Director of Research, Sté Rhodiaceta 15, rue du Tunnel, Lyon (Rhône), France.
Costa, Domenico, Professor, Scala Belvedere n. 2, Trieste, Italy.
Costa Longeri, Ida, Mrs.
Costa, Giacomo, Professor, Via Beccaria n. 7, Trieste, Italy.
Costa, Marina, Mrs.
Constantinides, Giorgio, Dr., Via Belpoggio 4, Trieste, Italy.
Constantinides, Fulvia, Dr.
Coulson, Edward Auty, Dr., Chemical Research Laboratory, Teddington, Great Britain.
Courtois, Jean Emile, Professor, 1, rue Chardon Lagache, Paris XVIe, France.
Covello, Mario, Professor, Istituto Chimica Farmaceutica, Università, Via Leopoldo Rodino 22, Naples, Italy.
Covello, Mario, Mrs.
Coudrey, William Arthur, Dr., 1, Glenbeck Road, Whitefield, Manchester, Great Britain.
Cox, John Desmond, Dr., Chemical Research Lab. D S I R, Teddington, Middx, Great Britain.
Cox, Jean Maude, Mrs.
Crauford, John W. C., Dr., I.C.I. Ltd, Plastics Division, Welwyn Garden City, Herts, Great Britain.
Cramer, Erika, Professor Dr., Peter Mayrstr. 1, Innsbruck, Austria.
Croatto, Ugo, Professor, Via Vincenzo Bellini 1, Padova, Italy.
Croatto, Costanza, Dr.

Crook, E. M., Dr., Biochemistry Dept., University College, London W.C. 1, Great Britain.

Crook, M. G., Mrs.

Cunning, Brian David, Mr., Dept. of Colloid Science, The University, Cambridge, Great Britain. (Australian)

Curtiss, Leon F., Dr., 10925 Kenilworth Avenue, Garrett Park, Maryland, U.S.A.

Dahl, Haakon, Sivilingenjör, A S Borregaard, Sarpsborg, Norway.

Dahl, Olle, Dr., Scans Centrallaboratorium, Box 285, Malmö, Sweden.

Daniels, Farrington, Professor, Chemistry Building, University of Wisconsin, Madison, Wis., U.S.A.

Daniels, Farrington, Mrs.

Danielsson, Allan, Fil. lic., Bolidens Gruvaktiebolag, Centrallaboratorium, Skelleftehamn, Sweden.

Danielsson, Katarina, Mrs.

Danielsson, G. J. D., Civilingenjör, AB Separator, Fleminggatan 8, Stockholm K, Sweden.

Dansi, Alfredo, Dr. Priv. Doz., Via G. Colombo n. 81, Milan, Italy.

Dansi, Maria Baldauf, Mrs.

Danusso, Ferdinando, Dr. Ir., Via Pascoli 41, Milan, Italy.

Danusso Scrafini, Lorenza, Mrs.

Datta, S. P., Dr., University College, London W.C. 1, Great Britain.

Davies, John Tasman, Dr., Dept. of physical Chemistry, King's College, Strand, London W.C. 2., Great Britain.

Dawson, Peter Fitzgerald, Mr., Chester Beatty Inst., Fulham Rd., London S.W. 3., Great Britain.

Dekkers, Julia, Mrs., c/o Dr. J. J. Jennes, Karel Oomstraat 18, Antwerp, Belgium.

Dekking, Anna, Miss, Dr., Plastics Research Institute, Julianalaan 134, Delft, Holland.

Defay, Nadine P. M., Lic. Sc. Chim., 188, Avenue Defré, Brussels, Belgium.

Defay, Raymond, Professor, 188, Avenue Defré, Brussels, Belgium.

Delaby, Raymond, Professor, General Secretary IUPAC, 22, Boulevard Saint Michel, Paris VI, France.

Delaby, Christine, Mrs.

Delaby, Paul, Ass. Professor, Dept. of Chemistry, Louisiana State University, Baton Rouge 3, La., U.S.A. (Belgian)

Deltin, Sture L., Civilingenjör, Inst. i org. kem., Chalmers Tekniska Högskola, Gårnallargatan 5 A, Gothenburg S., Sweden.

Delmon, Edgard L., Professor Dr., 289, Chaussee de Tervlemont, Cottebeek 10, Belgium.

Derrien, Yves, Professor, 36, rue George, Marseille 5, France.

Derrien, Jacqueline, Mrs.

Desreux, Victor, Professor, 42, rue Darchis, Liège, Belgium.

Dhar, N. R., Prof. Dr., Head of Chemistry Dept., University of Allahabad, Allahabad, India.
Dieler, Kurt, Dr., Callinstr. 46, E III, Hannover, Germany. (Austrian)
Dicastro, Gino, Dr. in Biochemistry, 13, Piazza San Pancrazio, Rome, Italy.
Dickel, Gerhard, Dr. Privatdozent, Phys. Chem. Inst., Sophienstr. 11, Munich, Germany.
Diding, Elna K., Apotekare, Råsundavägen 158, Solna, Sweden.
Dica, Hector Achille, Dr., 13, Place Léman, Liège, Belgium.
Dillon, Thomas, Professor, University College, Galway, Ireland. (British)
Dippel, Cornelis Johannes, Dr., Philips Research Labs., Eindhoven, Holland.
Dodds, E. C., Professor, Institute of Biochemistry, The Middlesex Hospital, Medical School, London W. 1, Great Britain.
Dodds, E. C., Mrs.
Douglas, H. W., Dr., Department of Inorg.-Phys. Chemistry, University of Liverpool, Liverpool, Great Britain.
Downes, Alan Marchant, Mr., 39, St. George's Drive, Carpenders Park, Herts., Great Britain. (Australian)
Downes, Diana Rosemary, Mrs.
Drechsler, M., Dr., Kaiser-Wilhelm-Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochem., Faradayweg 4-6, Berlin-Dahlem, Germany.
Drewitt, James Gordon Napier, Mr., British Celanese Ltd., Spondon, Derby, Great Britain.
Dring, George, Mr., 12, Hobart Place, London S.W. 1, Great Britain.
Dring, Mildred de Bohun, Mrs.
Drucker, Carl, Professor, Fysikalisk kemiska institutionen, Uppsala, Sweden.
Drucker, Gertrud, Mrs.
Dubin, M. M., Akademik, Academy of Sciences, Moscow, S.S.R.U.
Duff, S. Raymond, Dr., Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm, Sweden. (British)
Du Rietz, Carl H., Tekn. doktor, lektor, Norrbrogatan 12, Skellefteå, Sweden.
Duval, Clément, Professor, Laboratoire de Recherches microanalytiques, 11, rue Pierre Curie, Paris Ve, France.
Dyrssen, David Waldemar, Fil. lic., Kolgav. 7, Djursholm 3, Sweden.
Dyson, George Malcolm, Dr., 1, Burton Walks, Loughborough, Leics., Great Britain.
Dyson, Bertha Florence, Mrs.
Ebert, Michael, Dr., Radiotherapeutic Research Unit, Hammersmith Hospital, London, Great Britain. (German)
Edsall, John Tileston, Professor, University Laboratory, 25 Shattuck Street, Boston, Mass., U.S.A.
Edstrand, Maj, Fil. lic., Pilos väg 3, Bromma, Sweden

Ehrlich, Paul, Privatdozent, Dr., Inst. f. Anorg. Chemie der Techn. Hochschule, Hannover, Germany.
Ehrlich, Eva, Mrs.
Eigen, Manfred, Dr., Herzberger Landstrasse 59, Göttingen, Germany.
Eikeland, Lars, Sivilingenjör, A S Borregard, Sarpsborg, Norway.
Eksström, Derrick Martin, Diplomingenjör, AB Stockholms Bryggerier, Tekniska Byran, Ludvigsbergsgatan 5, Stockholm Sö, Sweden.
Ekwall, Per, Professor, Åbo Akademi, Inst. of Physical Chemistry, Åbo, Finland.
Elfvig, L. O. Lennart, Civilingenjör, Frejgatan 10, Stockholm, Sweden.
Ellefson, Øystein, Cand. real., Papirindustriens Forskningsinstitut, P. B. 2, Skøyen, Norway.
Ellingham, Harold Johann Thomas, Dr., Royal Inst. of Chemistry, 30 Russell Square, London W.C. 1, Great Britain.
Ellingham, Doris Karin, Mrs.
Ende, Herbert, Cand. nat., Phys.-chem. Inst. der Universität Mainz, Sauerstrasse, Mainz, Germany.
Encho, Lennart, Tekn. lic., Fleminggatan 45, Stockholm, Sweden.
Engel, Werner, Dr. rer. nat., Faradayweg 16, Berlin-Dahlem, Germany.
Englund, Bengt Gösta, Fil. dr., Hamngatan 2, Mariestad, Sweden.
Enkvist, Terje Ulf Eugen, Professor, Runebergsgatan 30 A 5, Helsingfors, Finland.
Erdtman, Holger G. H., Professor, Valhallavägen 71, Stockholm, Sweden.
Ermall, Lars G., Civilingenjör, Institutionen för Fysikalisk Kemi, Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm, Sweden.
Eskola, Salli, Fil. Dr., Pihlajatie 19 B 27, Helsinki, Finland.
Espeli, Alf, Civilingenjör, A S Borregard, Sarpsborg, Norway.
van Euler, Hans, Professor, Postbox 6073, Stockholm 6, Sweden.
Evans, Eric Bertram, Dr., Esso Development Co. Ltd., Esso House, 51 Abingdon, Berks., Great Britain.
Evors, Lars, Fil. kand., Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm 70, Sweden.
Eymery, André Marcel, Ingenieur, Ecole de Papeterie, 11, Ave. F. Viallet, Grenoble, Isere, France.
Eyring, Henry, Professor, 207 John R. Park Building, University of Utah, Salt Lake City 1, Utah, U.S.A.

Fabre, René J. M., Doyen de la Faculté de Pharmacie de Paris, 119 Rue de Sèvres, Paris XVIe, France.
Fahmy, Yehia, B. Sc., Institut f. Cellulose Chemie, Technische Hochschule, Alexanderstrasse 21, Darmstadt, Germany. (Egyptian)
Falkenhagen, Hans, Professor, Trojanstr. 6 a, Rostock, Germany.
Famby, Yves, Mr., Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire, Strasbourg, France.

Farmer, Robert Harvey, Dr., Forest Products Res. Lab., Princes Risborough, Bucks., Great Britain.
Fernández-Morán, Humberto, Professor, Inst. 1, edif. forskning, Karolinska Inst., Stockholm, Sweden. (Venezuela)
Fernholz, Hans, Dr., Voss Strasse 3, Heidelberg, Germany.
Ferrari, Carlo, Professor, Institute of Agricultural Chemistry, University of Bologna, Via S. Giacomo 7, Bologna, Italy.
Ferrari, Anna, Mrs.
Ferry, John D., Professor, Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison 6, Wisconsin, U.S.A.
Fischer, Willi, Dr., Binningen, Switzerland.
Fischer, Hellmuth, Dir. Prof., Englerstr. 11, Technisches Hochschule, Karlsruhe i.B., Germany.
Fischer, Irene, Mrs.
Fischer, Werner, Professor Dr., Militärstrasse 18, Hannover, Germany.
Fischer, Eleonore, Mrs.
Fischer-Hjalmar, Inga, Fil. Dr., Docent, Råsundavägen 158, Solna, Sweden.
Filger, Peter, Fil. Dr., Managing Director, Sveriges kemiska industrikontor, Malmstorgsgatan 10, Stockholm, Sweden.
Flüg, Wolfgang, Professor Dr., Forschungsanst. 1, Landwirtschaft, Bundesallee 50, (20th), Braunschweig, Germany.
Fleury, Paul Felix, Professor, 137 Boulevard St. Michel, Paris Vc, France.
Flury, Jeanne, Mrs.
Flood, Hakon, Dr. Ing., Norges Teknisk-Naturvidenskapelige Forskningsrads Institutt for Silikafforskning, Trondheim, Norway.
Flory, Paul J., Professor, Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, N.Y., U.S.A.
Fogelberg, Björn Cedric, Fil. mag., Storsvängen 11 A B 31, Drumsö, Helsingfors, Finland.
Fontana, Carlo, Dr. Ing., Via Piotti de Bianchi 18, Milano, Italy.
Fontana, Carla Carmeli Maderna, Mrs.
Foresti, Bruno, Professor, Istituto de Chimica generale dell' Università, Via Androne 25, Catania, Italy.
Foresti, Agnese, Mrs.
Forsberg, Goran, Lektor, S:t Petri kyrkogata 8, Lund, Sweden.
Forsberg, Hans Erik, Mr., Hundestigen 2, Alvsjö, Sweden.
Forsling, E. Wilhelm, Fil. mag., Nobelinstitutet for Fysik, Stockholm 50, Sweden.
Foz-Gonzalez, Octavio Rafael, Professor, Isaac Peral 1, Madrid, Spain.
Frangy, Jean, Ing., Société Rhodiaceta, 15 Rue du Tunnel, Lyon (Rhône), France.
Frank, Ernst Ulrich, Dr., Bürgerstrasse 50, Universität Göttingen, Germany.
Frank, Ulrich Erichwald, Dr., Bunsenstrasse 10, Göttingen, Germany.

Franck, Lillian, Mrs.
Franck, Hans Peter, Polytechnic Inst. of Brooklyn, 99 Livingston Street, Brooklyn 2, N.Y., U.S.A. (Austrian)
Fransén, Henning, Civilingenjör, Tekn. Dr., Handelsdepartementet, Mynttorget 2, Stockholm, Sweden.
Frederiq, Eugène P. O., Dr., 5 Place d'Italie, Liège, Belgium.
Fredga, Arne, Professor, Börjegatan 3 A, Uppsala, Sweden.
Fredga, Brita, Mrs.
Freise, Valentin, Dr., Bunsenstrasse 10, Göttingen, Germany.
Frejeques, Claude, Ing., 12 Quai Henri IV, Paris 4^e, Paris, France.
Frejeques, Nicole, Mrs.
Frejeques, Maurice Jean Léon, Ing., 55 Rue Geoffroy St-Hilaire, Paris 5^e, France.
Frejaques, Thérèse, Mrs.
Freudenberg, Karl, Professor, Wilckenstrasse 34, Heidelberg, Germany.
Freudenberg, Doris, Mrs.
Frey-Bruggisser, Karl, Dr. ing.chem, Rebasse 30, Binningen, Switzerland.
Frey-Bruggisser, Elsa, Mrs.
Frey-Wyssling, Albert F., Professor, Schilfräi, Meilen, Zürich, Switzerland.
Fronageot, Claude, Professor, Faculté des Sciences, 96, Boulevard Raspail, Paris 6^e, France.
Fronageot, Claude, Mrs.
Fronaens, Sture, Docent, Kemiska Institutionen, Lund, Sweden.
Fuchs, Walter, Professor, Dr., Chem-techn. Inst., Technische Hochschule, Aachen, Germany.
Fuchs, Frieda, Mrs.
Fuchs, Lisette, Miss.
Fugitt, Robert Eugene, Dr., The Glidden Co., Naval Stores Division, P.O. Box 389, Jacksonville 1, Florida, U.S.A.
Fuoss, Raymond M., Professor, 57 Mill Rock Road, New Haven 11, Conn., U.S.A.
Fuoss, Ann S., Mrs.
Furberg, Sven, Ph. D., Institute of Chemistry, University of Bergen, Bergen, Norway.
Fuhrus, Gösta, Dr., Lantbrukshögskolan, Uppsala 7, Sweden.
Forster, Theodor, Professor, Wiederholdstrasse 15, Stuttgart N., Germany.

Gabardini, Anna Maria, c/o Professor Angelo Cappadaro, Via San Paolo 10, Milano, Italy.
Gabrielson, Carl Olof, Mr., Mo & Domsjö AB, Örnaskoldsvik, Sweden.
Gabrielson, Brita, Mrs.
Gagliardo, Elena, Dr., Istituto di Chimica Fisica, Via Loredan 1 a, Padova, Italy.

Gagnon, Paul E., Professor, 127 Grande Allée, Laval University, Quebec, P.Q., Canada.

Galanos, Spyros, Professor, Laboratory of Chemistry of Wood, University of Athens, Athens, Greece.

van Gelder, Lirk Willem, Dr. Ir., K. Wilhelminalaan 88, Maastricht Holland.

Gent, William Lawrence, Dr., Biochemistry and Chemical Dept., Guy's Hospital, Medical School, London S.E. 1., Great Britain.

Gerischer, Heinz, Dr., Kantstrasse 28, Göttingen, Germany.

Ghisoni, Pietro, Techn. Manager, Via Monte Napoleone 9, Milan, Italy.

Ghosh, Juan Candra, Dr., Indian Institute of Technology, 5 Esplanade East, Calcutta, India.

Giacalone, Antonio, Professor, Corso Italia 21, Catania, Italy.

Giacomello, Giordano, Professor, Istituto di Clinica Farmaceutica, Città Universitaria, Rome, Italy.

Giacomello, Maria, Mrs.

Giacometti, C. Giovanni, Dr. Chem., Istituto di Chimica Fisica, Via Loredan 4 a, Padova, Italy.

Giacometti, Mrs.

Giacometti, Achille, Mr.

Gierer, Josef Franz, Dr., Drottning Kristinas väg 61, Stockholm, Sweden. (Austrian).

Glertz, Hans Wilhelm, Civiilingenjör, Parkstigen 3, Djursholm 2, Sweden.

Glertz, Birgitta, Mrs.

Giguère, Paul-Antoine, Professor, Laval University, Quebec P.Q., Canada.

Giguère, Paul-Antoine, Mrs.

Gilbert, Earl C., Professor, Chem. Dept., Oregon State College, Corvallis, Oregon, U.S.A.

Gilbert, Annette Leonard, Mrs.

Gilbert, Geoffrey Alan, Dr., Dept. of Chemistry, The University, Edgbaston, Birmingham 15, Great Britain.

Gilbert, John W., Representative of the National Research Council, U.S.A., International Paper Company, Mobile, Alabama, U.S.A.

Gillam, Donald George, Mr., Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm 70, Sweden. (Australian)

Gillotte, Roger H., Dr., 60 Rue Ravenstein, Brussels, Belgium. (American)

Gillotte, Marian, Mrs.

Gillis, Jan B., Professor, 11 Grand de Smet de Naeyerplein, Gent, Belgium.

Gillis-Van de Velde, Paula, Mrs.

Giraudon, Jean, Secrétaire général du Comité Nat. de la Chimie, 81, Avenue Bosquet, Paris 7, France.

Giraudon, Christiane, Mrs.

*Given, Peter Hervey, Dr., British Coal Utilisation Res. Association,
Randalls Road, Leatherhead, Surrey, Great Britain.*

Giuliano, Raffaele, Professor, Via S. Erasmo 31, Rome, Italy.

*Gjaldhæk, Jens Ch., Ammannensis, Moseskølle 6, Copenhagen NV,
Denmark.*

*Glattfeld, J. W. E., Professor, c/o Mr. Alf Samengen, Central Institute
for Industrial Research, Blindern, Norway. (American)*

Glattfeld, Mabel, Mrs.

Gleditsch, Ellen, Professor emerit., 1 Jonas Reins gate, Oslo, Norway.

*Glover, G. F., Mr., Aldbury, 10 Burkes Close, Beaconsfield, Bucks,
Great Britain.*

*Golberg, Moses W., Dr., Hoffman-La Roche Inc., Nutley, N.J.,
U.S.A.*

Goldberg, Renate, Mrs.

*Goldschmidt, Otto, Dr., c/o Research Division, Rayonier Incorporated,
Shelton, Washington, U.S.A.*

*Gosselin, Pierre Alexandre, Lic. en Sc., 56 Rue de Bouvy, La Lou-
vière, Belgium.*

*Gouvernel-Guillemain, Janine Renée, Mrs., 11 Av. de St. Mandé, Pa-
ris 12^e, France.*

Grabe, Barbro, Fil. mag., Karlavägen 11 B, Stockholm Ö, Sweden.

Grahn, Sven J. O., Ingenjör, St. Pauligatan 21, Jönköping, Sweden.

*Gråén, Nils, Professor, Svenska Textilforskningsinstitutet, Gibraltar-
gatan 5 F, Gothenburg, Sweden.*

Gråén, Mildred, Mrs.

Gron, Gunnar, Civilingenjör, Blackensvägen 61, Ålvsjö 1, Sweden.

Granath, Kirsti A., Tekn. lic., AB. Pharmacia, Uppsala, Sweden.

*Grant, Julius, Dr., 107 Fenchurch Street, London E.C. 3., Great
Britain.*

Grant, Selma, Mrs.

*Grasso, Italo, Dr., Politecnico di Milano, Istituto di Chimica Gene-
rale, Milan, Italy.*

*Green, Arthur Donald, Dir., Esso Research Center, Park Avenue, Lin-
den, N.J., U.S.A.*

*Green, Charlotte, Dr., Carlsberg Laboratorium, Valby, Copenhagen,
Denmark. (American)*

*Gregor, Harry Paul, Assoc. Professor, Polytechnic Institute of Brook-
lyn, 99 Livingston Street, Brooklyn 2, N.Y., U.S.A.*

*Griffin, Francis James, Lieut. Colonel, Society of Chemical Industry,
56 Victoria Street, London S.W. 1., Great Britain.*

Griffin, Josephine, Mrs.

*Gripenberg, Jarl, Tekn. Dr., Rönkvägen 12-14 A 7, Helsingfors-Toko,
Finland.*

Gripenberg, Margaretha, Mrs.

*Grjotheim, Kai, Sivilingenjör, Norges Tekniske Högskole, Trondheim,
Norway.*

Grjotheim, Jorunn, Mrs.

Groll, H. P. A., Dr. Ing., Svenska Oljeslageri AB, Gothenburg 5, Sweden.

Groll, Alice, Mrs.

de Groot, Sybren Ruurds, Professor, Inst. for theoretical physics, Mafiebaan 46 Utrecht, Holland.

Gros, Pierre, Research Attaché, 18 Rue Paul Barruel, Paris 15^e, France.

Gross, Armand, Manager Org. Research Labs., Cie de Saint-Gobain, 210 Avenue Aristide Briand, Antony (Seine), France.

Gross, David, Dr., Tate and Lyle Ltd., Ravensbourne, Westerham Road, Keston, Kent, Great Britain.

Gross, Philipp, D. Phil., Fulmer Research Inst. Ltd., Stoke Poges, Buckinghamshire, Great Britain.

Groth, Kjell J. L., Fil. lic., IVA, Drottning Kristinas väg 17, Stockholm Ö, Sweden.

Groth, Wilhelm, Prof. Dr., Joachimstrasse 1, Bonn Rh. Germany.

Groth, Margot, Mrs.

Grove, John Frederick, The Frythe, Welwyn, Herts., Great Britain

Guareschi, Pietro, Professor, Via Montezovetto 9, Genua, Italy.

Guggenheim, Edward A., Professor, The University, Reading, Berks., Great Britain.

Guggenheim, Simone, Mrs.

Guillissen, Clément-Joseph, Professor, 107 Rue Gabrielle, Uccle-Bruxelles, Belgium.

Guillissen, Maria, Mrs.

Gupta, Anil Kumar, Dr., L.C.I. Ltd., Hexagon House, Blackley, Manchester, Great Britain.

Gupta, Pamela Joan, Mrs.

Gustafsson, Charley, Fil. Dr., Docent, Kalevalagatan 11 B, Helsingfors, Finland.

Gustafsson, G. Burik, B. Sc., c/o Papper och Tra, Unionsgatan 19, Helsinki, Finland.

Gustavson, K. Helmer, Tekn. Dr., Drottning Kristinas väg 17, Stockholm Ö, Sweden.

Guthenberg, Hans L., Civilingenjör, AB Stockholms Bryggerier, Tekniska Byran, Ludvigsbergsgatan 5, Stockholm Sö, Sweden.

Guyer, August, Prof. Dr., Schneckenmannstr. 1, Zurich 11, Switzerland.

Guyer, Pia, Mrs.

Guyer, Pio, Dr., Schneckenmannstr. 1, Zurich 11, Switzerland.

Goth, Elis, Verkst. Direktör, Dobelnskatan 17, Uppsala, Sweden.

Goth, Karin, Mrs.

Götte, Johann, Dr. rer. nat., Chemiker, Max Planck-Institut für Chemie, Saarstrasse 23, Mainz, Germany.

Gotte, Liselotte, Mrs.

Haus, Heinz, Dr., Wachenburgstrasse 9, Weinheim a.d.B., Germany.

Hause, Rolf, Dozent, Dr., Gutenbergstrasse 18, Marburg-Lahn, Germany.

Hause, Liselotte, Miss.

Heffner, Erik, Civilingenjör, Drottning Kristinas väg 17, Stockholm, Sweden.

Hejer, G. Emil, Civilingenjör, Inlands AB, Lilla Edet, Sweden.

Henning, Charles, Professor, 53, Ave. de Rumine, Lausanne, Switzerland.

Hegberg, Sven, Civilingenjör, Statens Hantverksinstitut, Stockholm 4, Sweden.

Haglund, Arne, Ingenjör, AB. Tannin, Västervik, Sweden.

Haglund, Herman, Fil. kand., Husabyvägen 1, Hägersten, Sweden.

Hagman, Sidney M., Fil. Dr., Svärdsgratan 10, Råå, Sweden.

Hall, Lars, Civilingenjör, Gyllenborgsgatan 16, Stockholm, Sweden.

Hallberg, John, Mr., Vacuum Oil Company AB, Kungsgatan 70, Stockholm, Sweden.

Hallonen, Aina Sofia, B. Sc., Mannerheimintie 81 A 16, Helsinki, Finland.

Halsall, Thomas Gilbert, Dr., 14 Garthwaite Avenue, Oldham, Lancs., Great Britain.

Holmanson, Kjell L., Ingenjör, Nobelinstitutet för Kemi, Stockholm 50, Sweden.

Holmann, Karl, Prof. Dr., Gausstr. 125, Stuttgart, Germany.

Hols, Willi, Dr., Marienstrasse 27, Bonn, Germany.

Holmsson, Jan R., Fil. lic., van Dörens väg 2 a, Lund, Sweden.

Haraldsen, Haakon, Professor, Universitetets Kjemiske Institutt, Blindern, Oslo, Norway.

Haraldsen, Hilda, Mrs.

Harms, Jürgen, Direktor Dr., Zellwolle Lenzing AB, Lenzing, Oberösterreich, Austria.

Hart, René, Dr., Guido Gezelleplein 126, Nortsel-Antwerpen, Belgium.

von Hartmann, Ernst Göran, Dipl. ing., Blockstensvägen 22, Karl-skoga 4, Sweden. (Finnish)

Hassel, Odd, Professor, Chemical Institute C, University of Oslo, Blindern, Norway.

Hattori, Shizuo, Professor, D. Sc., Botanical Institute, Faculty of Science, University of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan.

Hauffe, Karl, Professor, Dr. Ing., Max-Planck-Institut für Eisenfor-schung, August-Thyssen-Strasse 1, Düsseldorf, Germany.

Hayek, Erich, Univ. Prof. Dr., Peter-Mayrstrasse 1, Innsbruck, Austria.

Head, Malcolm John, Dr., Grassland Res. Station, Hurley, Nr Maidenhead, Berks, Great Britain.

Hecht, Friedrich, Professor, Alserstrasse 69, Wien VIII, Austria.

Hedberg, Kenneth, Dr., University of Oslo, Blindern, Norway. (American)

Hedin, Rune, Tekn. Dr., Cement- och Betonginstitutet, Stockholm 70, Sweden.

Hedin, Aina, Mrs.

Hedlund, A. Ingvar, Fil. Dr., Skoghallsverken, Skoghall, Sweden.

Hedvall, Arvid J., Professor, Chalmers Tekniska Högskola, Gibraltargatan 5 J, Göteborg, Sweden.

Heikens, Derk, Dr., Inst. v. Cellulose Onderzeek, Achter St. Pieter 6 B, Utrecht, Holland.

Heilbron, Ian, Professor, Sir, 145 Oakwood Court, London W 14, Great Britain.

Heilbron, Edla, Lady.

Heilbron, Edith, Fil. kand., Försvarets forskn.anst., Avd. 1, Sundbyberg 4, Sweden.

Heininen, Pekka, Professor, Topeliusgatan 7 A 14, Helsinki, Finland.

Heininen, Kyllikki, Mrs.

Heisenberg, Erwin, Dr. phil., Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG., Werk Obernburg, Obernburg Main, Germany.

Hellberg, Hans, Professor, Statens farmaceutiska laboratorium, Tomtebodavägen 30, Stockholm 60, Sweden.

Hellgren, M. Waldemar, Direktör, Skoghallsverken, Skoghall, Sweden.

Hellman, Evald, Mr., Fysikalisk-Kemiska Inst., Uppsala, Sweden.

Hellsten, K. Martin E., Civilingenjör, AB. Henkel-Hehos, Stockholm 32, Sweden.

Hellström, Nils A., Ingenjör, AB Kabi, Stockholm 30, Sweden.

Hentola, Yrjö, Dr., Phil., Mannerheimintie 88 A 9, Helsinki, Finland.

Hentola, Taimi, Mrs.

Henriksson, Sten T., Civilingenjör, Bolidens Gruv AB, Centrallaboratoriet, Skelleftehamn, Sweden.

Henriksson, Astrid, Mrs.

Herr, Wilfrid, Dr., Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, Germany.

Herr, Auguste, Mrs.

Herrent, Pierre J., Dr. Dir., Centre de Recherches-Fabellat, Tubize, Belgium.

Herrent Naeghels, Louise M., Mrs.

Hernandez Cañabate, Juan, Dr., Facultad de Ciencias, Universidad de Murcia, Murcia, Spain.

den Hertog, Herman J., Prof. Dr., Eriecplein 3, Wageningen, Holland.

Hertog-Berlage, Grotje W., Mrs.

Hertz, Gerhard, Dr., Inst. f. physikal. Chemie, Jungiusstrasse 9, Hamburg, Germany.

Hess, Kurt, Prof. Dr., Rudi Obertsdorf im Allgäu, Germany.

Hess, Margarete, Mrs.

Hegrovský, Jaroslav, Professor, Na valech 32, Prague IV, Czechoslovakia.

Hietanen, Saima S., Fil. mag., Basundavägen 72, Solna, Sweden (Finnish)

Hill, Edward Leslie, Ministry of Supply (MX5), Shell Mex House, Strand, London, Great Britain.

Hinschelwood, Cyril Norman, Professor, Sir, Exeter College, Oxford, Great Britain.

Hirshberg, Yehuda, Licence en chimie, Dr. Sc. Nat., Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel.

Hirshberg, Freda, Dr.

Hirst, Edmund Langley, Professor, Chemistry Dept., The University, West Mains Road, Edinburgh 9, Great Britain.

Hirst, Kathleen Jennie, Mrs.

Hirt, Rudolf, Dr. Ing. Chim., Research Institute, Dr. A. Wander S.A., Berne, Switzerland.

Hirt, Rudolf, Mrs.

Hirtz, Jean Lucien, Dr. Eng., I.E.F.A., 236 Rue des Culottes, Lyon, France.

Hirtz, Andrée, Mrs.

Hocking, Colin Stanley, Mr., Dept. of Colloid Science, Cambridge, Great Britain. (Australian)

Hoeke, Freddy, Dr., c/o Food Inspection Department, 2c Ijzerstraat 2, Rotterdam W., Holland.

Hofman-Bang, Niels, Dr. phil., Østbanegade 5, Copenhagen Ø, Denmark.

Hofman-Bang, Esther, Mrs.

Holck, Ludwig, Professor Dr., Inst. f. Chem., der Universität, Jungiusstrasse 9, Hamburg 36, Germany.

Holm, Lennart W., Civilingenjör, Nobelinstitutet för Fysik, Stockholm 50, Sweden.

Holmberg, John, Docent, Kronobergsgatan 7, Stockholm K, Sweden.

Holmberg, Karl Erik Olof, Fil. lic., Drottning Kristinas väg 17, Stockholm, Sweden.

Holmgren, Hans T., Civilingenjör, Banérgatan 79, Stockholm Ö, Sweden.

Holst, Torsten Gustaf, Fil. Dr., S. Strandgatan 7, Hälsingborg, Sweden.

Holtan, Hans Jr., Civilingenjör, Det Norske Zinkkompani A/S, Eitrahim per Odda, Norway.

Holtan, Ase Harriet, Mrs.

Holzappel, Luise, Dr. habil., Faradayweg 16, Berlin-Dahlem (West), Germany.

Holzer, Walter Frank, Dr., c/o Crown Zellerbach Corp., 343 Sansome Street, San Francisco 19, Calif., U.S.A.

Holzer, Elizabeth H., Mrs.

Holzer, John A., Mr.

Holzer, Margaret E., Miss.

Hookway, Harry Thurston, Dr., Chemical Research Lab., D.S.I.R., Teddington, Great Britain.

Horton, A. Wesley, Professor, 5069 Western Hills Ave., Cincinnati, Ohio, U.S.A.

Houwink, Rochof, Dr. Ir., Nassaulaan 13, Wassenaar, Holland.
Houwink-Garsen, J. Ch., Mrs.
Howlett, Frank, Dr., British Nylon Spinners Ltd., Pontypool, Monmouthshire, Great Britain.
Howlett, Aileen Alice, Mrs.
Huber, Kurt, Prof. Dr., Bernastrasse 48, Berne, Switzerland.
Hugosson, Torsten, Civiingenjör, Stockviksverken, Sweden.
Husemann, Elfriede, Professor Dr., Lerchenstrasse 23, Freiburg Br., Germany.
Hütten, Marianne, Miss, c o Cand. nat. Herbert Ende, Phys.-chem. Inst. der Universität Mainz, Saarstrasse, Mainz, Germany.
Hoeding, Johan Andreas, Dr. Ing., Holmenkollveien 8, Postbox 39, Smedstad i Oslo, Norway.
Hoeding, Kasha, Mrs.
Håkansson, Per, Civiingenjör, Cement- och Betonglaboratoriet, Linnahamn, Sweden.
Håkansson, Erna, Mrs.
Hägg, Gunnar, Professor, Uppsala Universitet, Uppsala, Sweden.
Hägglund, Erik, Professor, Svenska Träforskningsinstitutet, Stockholm, Sweden.
Hägglund, Aina, Mrs.
Hägglund, Sven-Erik, Civiingenjör, Tegnérsgatan 48, Stockholm, Sweden.
Hägberg, Hilding, Fil. lic., L. M. Eriesson, Materiallaboratoriet, Stockholm 32, Sweden.
Hägfeldt, Erik, Fil. kand., Inst. f. org. kemi, Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm 70, Sweden.
Højendahl, Kristian, Dr. Phil., Lyngholmsvej 17, Vanløse, Copenhagen, Denmark.
Højendahl, Kirsten Marie, Mrs.
Hönig, Egon L., Ingenjör, AB Stockholms Byggerier, Tekniska Byrån, Ludvigsbergsgatan 5, Stockholm Sö, Sweden.
Hoessalo, Marja-Sisko, Dipl. Ing., Fanrik Stalsg. 7 D 31, Helsinki, Finland.
Ingelman, Björn, Docent, Övre Slottsgatan 10, Uppsala, Sweden.
Ingelman, Ingrid, Mrs.
Inskip, Gordon C., Mr., Chemical & Engineering News, Bush House, Aldwych, London W.C. 2, Great Britain. (American)
Inskip, Cora G., Mrs.
Ishibashi, Masayoshi, Professor, Dr. Sc., Chem. Inst., Faculty of Science, University of Kyoto, Japan.
Ishisaka, Yoh, Mr., c o Mrs. Davenport, 1058 Lancaster Ave., Syracuse, N.Y., U.S.A. (Japanese)
Isaksson, Arvid, Direktör, AB Kabi, Stockholm, Sweden.
Ivarmark, Ragnar Filip, Civiingenjör, Bergvik & Åla AB, Sandarne, Sweden.

Jacini, Giovanni, Dr. chem., Via Piatti 9, Milano, Italy.
Jacini-Brivio, Angelina, Mrs.
Jacini, Stefano, Mr.
Jack, James, Dr., University Chemical Laboratory, Pembroke St., Cambridge, Great Britain.
Jack, Winnifred, Mrs.
Jacnicke, Walther, Dr. rer. nat., Englerstr. 11, Karlsruhe, Germany.
Jahn, Edwin C., Professor, State University of New York, College of Forestry, Syracuse 10, N.Y., U.S.A.
Jakobson, Torsten, Civilingenjör, Gyllenstiernsgatan 5 IV, Stockholm Ö, Sweden.
Janeschitz, Hermann, Dr., Plastics Research Institute, Julianahaus 131, Delft, Holland, (Austrian)
Jansson, Leomar B., Civilingenjör, Svenska Träforskningsinst., Drottning Kristinas väg 47, Stockholm Ö, Sweden.
Jeanloz, Dorothy Anne, Mrs., Research Chemist, Massachusetts General Hospital, Boston 11, U.S.A. (Swiss)
Jeanloz, Roger William, Dr. Sc., Massachusetts General Hospital, Boston 11, U.S.A. (Swiss)
Jeneke, Ernst, Prof., Dr., Technische Hochschule, Aachen, Germany.
Jennen, Jakob Jozef, Dr., Karel Oomstraal 18, Antwerp, Belgium
Jensen, Kai Arne, Prof., Landsdommervej 1, Copenhagen NV, Denmark.
Jensen, Robert, Civilingenjör, Carlsberg Breweries, Research Lab., Copenhagen, Denmark.
Jensen, Waldemar, Professor, Åbo Akademi, Åbo, Finland.
Jobard, Michel, Eng., Cie de Saint-Gobain, 210 Ave. Aristide Briand, Antony (Seine), France.
Jobard, Michel, Mrs.
Johansson, Albin, Direktör, Kooperativa Förbundet, Stockholm, Sweden
Johansson, Axel, Laborator, Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm, 70, Sweden.
Johnsen, Henry, Chemical Engineer, Skogveien 5, Notodden, Norway
Johnsen, Signe, Mrs.
Johnsen, Reidar, Civilingenjör, Norsk Hydro, Ayl. P., Solligt, 7, Oslo, Norway.
Johnson, Torsten, Överingenjör, Banérgatan 81, Stockholm Ö, Sweden
Johnson, Warren C., Mr., The Department of Chemistry, University of Chicago, Chicago 37, Ill, U.S.A.
Johnston, Fred B., Dr., Division of Chemistry, Science Service, Ottawa, Ontario, Canada.
Jolibois, Pierre, Prof., 1, Avenue Sylvestre de Sacy, Paris 7, France
Jolibois, Amelie, Mrs.
Jones, John Kenyon Netherton, Dr., Chemistry Dept., The University, Bristol, Great Britain

Jones, Marjorie Ingles, Mrs.
De Jonge, Jelis, Dr., Philips Research Labs., Eindhoven, Holland
Jonsson, A. Herbert, Civilingenjör, Götgatan 11 B, Uppsala, Sweden.
Jonsson, David Ingemar, Ingenjör, AB Stockholms Bryggerier, Tekniska Byrån, Ludvigsbergsgatan 5, Stockholm Sö, Sweden.
Jonsson, Erik A., Ingenjör, AB Stockholms Bryggerier, Tekniska Byrån, Ludvigsbergsgatan 5, Stockholm Sö, Sweden.
Jonsson, Gun, Mrs., Brölövägen 31, Bromma, Sweden.
Jordan, Denis Oswald, Dr., Dept. of Chemistry, The University, Nottingham, Great Britain.
Jordan, Louis Arnold, Dr., Paint Research Station, Waldegrave Rd., Teddington, Middy, Great Britain.
Jordan, Marjorie, Mrs.
Jufls, Johannes, Dr. habil., Postfach 899, (22a) Krefeld, Germany
Juhon, Percy L., Dr., The Glidden Co., Soda Products Division, 1825 S. La Salle Ave., Chicago 39, Illinois, U.S.A.
Juhon, Anna J., Dr.
Jullander, E. Ingvar, Fil. Dr., Mo och Domsjö AB, Örnsköldsvik, Sweden.
Jullander, Inga-Britta, Mrs.
Jorgensen, Leif, Tekn. dr., Bitteruds AB, Sättele, Sweden. (Norway)
Jorgensen, Maj, Mrs.

Kahala, Seppo, Fil. lic., Kilo, Repouho, Finland.
Kahila, Sirkka, Mrs.
Kaila, Erno Edward, Mag. phil., Muscok 10 A 1, Helsinki, Finland.
Kalekbreuner, Ernst, Dr. Ing., Leverkusen-Bayerwerk, Carl Duisberg Str. 329, Germany.
Kamegama, Naoto, Dr., Science Council of Japan, Ueno Park, Tokyo, Japan
Kang, Gerhard, Dr., Ihnestrass 43, Berlin Dahlem, Germany.
Karagounis, Georg, Prof. Dr., Vogelsangstr. 5, Zurich, Switzerland (Greece)
Karimma, Pirjo, Paivikki, B. Eng., Philajatie 16, Toole, Helsinki, Finland.
Karlberg, Karl Axel, Civilingenjör, A B Henkel Helios, Stockholm 32, Sweden
Karrer, Paul, Professor, Spyrsteig 30, Zurich, Switzerland
Karrer, Helene, Mrs.
Karšulin, Miroslav, Univ. Prof. Dr. Ing., Inst. of physical Chemistry, Techn. Dept. University, Marulićev trg 20, Zagreb, Yugoslavia.
Karšulin, Greta, Ing.
Karlstrom, Gunnar, Civilingenjör, Fkhagsvagen 3, Stockholm, Sweden
Katichalsky, Aharon, Professor, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel

Kaut, Heinz Gunter, Dr. ing., Erikshallsg. 6 a, Södertälje, Sweden (German)
Kawczynski, B. D., Dr., Institute of Org. Chemistry, Academy of Sciences, Moscow, U.S.S.R.
Keffler, Leon Jean Pierre, Doctor of Science, 51 Avenue Emile de Bée, Brussels, Belgium
Kempe, Carl, Dr., Mo och Domsjö AB, Stockholm, Sweden.
Kemper, Marianne, Mrs.
Kenner, James, Professor, British Rayon Res. Ass., Barton Dock Rd., Urnston, Manchester, Great Britain.
Kent, Leonard Herbert, Major, Robin Hill, Stonehenge Rd., Amesbury, Wilts, Great Britain.
Kent, Hedda, Mrs.
Kern, Werner, Prof. Dr., Organisch-Chemisches Institut, Universität, Mainz, Germany.
Van Kerpel, René Gustaaf, Chem. Eng., c/o N. V. Gevaert Photoprodukten, Mortsel, Antwerp, Belgium.
Kervint, Georges, Redacteur en Chef du Bulletin de la Société chimique de France, 250, rue Saint Jacques, Paris, France.
Ketelaar, Jan Arnold Albert, Prof. Dr., Vondelstraat 17, Amsterdam W., Holland.
Küpatrick, Martin, Professor, Illinois Inst. of Technology, 3300 Federal St., Chicago, Ill., U.S.A.
Kilpatrick, Mary Lydston, Ass. Prof., Illinois Inst. of Technology, 3300 Federal St., Chicago, Ill., U.S.A.
Kinell, Per-Olof, Docent, Fysikalisk-Kemiska Institutionen, Uppsala, Sweden.
Kinell, Anna Lisa, Mrs.
King, Earl Judson, Professor, Postgraduate Medical School, Ducane Road, London, W. 12, Great Britain.
King, Frederick Ernest, Professor, The University, Nottingham, Great Britain.
King, Trevor John, Dr., Department of Chemistry University of Nottingham, Nottingham, Great Britain.
Kirkor, Panče, Eng., Zavod za Fizikalnu kemiju, Teh. Fak., Marulićev Trg 20, Zagreb, Yugoslavia.
Kirmuthner, Heinrich, Dr. phil., Walchensee, Oberbayern, Germany
Klauditz, Wilhelm, Dr. Ing., Institut für Holzforschung, Braunschweig-Kalenriede, Germany.
Kleis, Mrs., c/o Guiliissen, 107, rue Gabrielle, Uccle-Bruxelles, Belgium
Kleis, Pierre, Mr., c/o Guiliissen, 107, rue Gabrielle, Uccle-Bruxelles, Belgium.
Klemer, Almuuth Lause, Dr. rer. nat., Dipl. chem., Org. chem. Inst. d Univ., Hindenburgplatz 55, Münster W., Germany.
Klumm, Alfred, Phil. Dr., Max Planck-Institut für Chemie, Saarsstr. 23, Mainz, Germany

Kuhl, Heinz Gunter, Dr. ing., Erikshällsg. 6 a, Södertälje, Sweden (German)
Koverznen, B. D., Dr., Institute of Org. Chemistry, Academy of Sciences, Moscow, U.S.S.R.
Keppler, Leon Jean Pierre, Doctor of Science, 51 Avenue Emile de Bèze, Brussels, Belgium.
Kimpe, Carl, Dr., Mo och Domsjö AB, Stockholm, Sweden.
Kempe, Marianne, Mrs.
Kenner, James, Professor, British Rayon Res. Ass., Barton Doel Rd., Uxington, Manchester, Great Britain.
Kent, Leonard Herbert, Major, Robin Hill, Stonehenge Rd., Avebury, Wilts, Great Britain.
Kent, Hedda, Mrs.
Kern, Werner, Prof. Dr., Organisch-Chemisches Institut, Universität, Mainz, Germany.
Van Kerpel, René Gustaaf, Chem. Eng., c/o N. V. Gevaert Photoprodukten, Mortsel, Antwerp, Belgium.
Kervaint, Georges, Rédacteur en Chef du Bulletin de la Société chimique de France, 250, rue Saint Jacques, Paris, France.
Ketelaar, Jan Arnold Albert, Prof. Dr., Vondelstraat 17, Amsterdam W., Holland.
Kilpatrick, Martin, Professor, Illinois Inst. of Technology, 3300 Federal St., Chicago, Ill., U.S.A.
Kilpatrick, Mary Lydston, Ass. Prof., Illinois Inst. of Technology, 3300 Federal St., Chicago, Ill., U.S.A.
Kinell, Per-Olof, Docent, Fysikalisk-Kemiska Institutionen, Uppsala, Sweden.
Kinell, Anna Lisa, Mrs.
King, Earl Judson, Professor, Postgraduate Medical School, Ducaue Road, London, W. 12, Great Britain.
King, Frederick Ernest, Professor, The University, Nottingham, Great Britain.
King, Trevor John, Dr., Department of Chemistry University of Nottingham, Nottingham, Great Britain.
Kirkop, Panče, Eng., Zavod za Fizikalnu kemiju, Teh. Fak., Marulićev Trg 20, Zagreb, Yugoslavia.
Kirmuth, Heinrich, Dr. phil., Walchensee, Oberbayern, Germany.
Klauditz, Wilhelm, Dr. Ing., Institut für Holzforschung, Braunschweig-Kralenriede, Germany.
Kleys, Mrs. c/o Guillissen, 107, rue Gabrielle, Uccle-Bruxelles, Belgium.
Kleys, Pierre, Mr., c/o Guillissen, 107, rue Gabrielle, Uccle-Bruxelles, Belgium.
Kluner, Almut Luse, Dr. rer. nat., Dipl. chem., Org. chem. Inst. d Univ., Hindenburgplatz 55, Münster W, Germany.
Klumm, Alfred, Phil. Dr., Max Planck-Institut für Chemie, Saarstr. 23, Mainz, Germany.

Klemm, Wilhelm, Professor, Hindenburgplatz 55, Munster Westf., Germany.
Klemm, Lina, Mrs.
Kleper, Eugen, Dr. phil., Hewaldstrasse 5, Berlin-Schöneberg, Germany.
Kleper, Georgette, Mrs.
Kline, Gordon M., Dr., National Bureau of Standards, Washington 25, D.C., U.S.A.
Kline, Dorothy B., Mrs.
Klit, Andreas, Dr. phil., 18 Vodrovsvej, Copenhagen, Denmark.
Klit, Gulli, Mrs.
Knewstubb, John James Craig, Mr., Australian Paper Manufacturers Ltd., Box 1643, G.P.O., Melbourne, Australia.
Koefoed, Jorgen, Dr. (mag. scient.), Blegdamsvej 19, Copenhagen, Denmark.
Kofler, Max, Dr., Rütiring 87, Riehen (Basel), Switzerland.
Kollman, Franz, F. P., Professor, Schloss, Reinbek b. Hamburg, Germany.
Kollman, Mariann, Miss.
Kolthoff, Isaac M., Professor, Univ. of Minnesota, School of Chem., Minneapolis, Minn., U.S.A.
Kolthoff, Robina.
Konopik, Nelly, Univ. Ass. Dr., I. Chem. Univ. Labor., Währingerstr. 42, Wien IX, Austria.
Koof, Jacob, Mr., Jener, Kjeller per Lillestrom, Norway. (Dutch).
Koretskii, V. P., Mr., Moscow, U.S.S.R.
Korn, Friedrich, Dr. phil., Weilerstrasse 11, Verdingen, Germany.
Kornblum, Nathan, Professor, Dept. of Chemistry, Univ. College, Gower St., London W.C. 1., Great Britain. (American).
Kornblum, Rachel Britton, Mrs.
Koskikallio, Jouko Colevi, Fil. mag., Urheiluk. 6-8 B 24, Helsinki, Finland.
Kratky, Otto, Professor Dr., Leonhardgürtel 36, Graz, Austria.
Kratky, Gerda, Mrs.
Kretzl, Karl, Universitätsdozent, I. Chemical Lab., Währingerstrasse 42, Wien 9, Austria.
Kroch, Falk Heinz, Dr., Oxirane Ltd, 1 Roebuck Lane, Sale, Manchester, Great Britain.
Kruissink, Charles, Dr., Plastics Research Institute, Julianalaan 134, Delft, Holland.
Kruyt, Hugo Rudolph, Professor, Thorbeckelaan 178, The Hague, Holland.
Kruyt, J. M., Mrs.
Kruger, Emilio C., Ph. D., Vita Mayer & Co., Research Division, 37 Via Monte Generoso, Milan, Italy.
Krüger, Marta, Mrs.

Leikola, Erkki Ensio, Professor, Runebergink. 47, Helsinki, Finland.
Léonis, José Emile, Dr., Faculté des Sciences de l'Université, 50, ave. Roosevelt, Brussels, Belgium.
Léonis, Rachel, Mrs., Licenciée en Sciences.
Lepšius, Richard, Dr., Anundv. 19, Djursholm, Sweden. (German)
Le Roy, Donald James, Professor, Dept. of Chemistry, Univ. of Toronto, Toronto, Canada.
Le Roy Lillice M., Mrs.
Leskousiek, Drago D., Doc. ing., Institut za Fizikalno Kemijo, Vegova 4, Ljubljana, Yugoslavia.
Letort, Maurice, Professor, 1 rue Grandville, Nancy (M et M), France.
Letort, Assia, Mrs.
Lettré, Hans, Professor Dr., Inst. 1. exp. Krebsforschung d. Universität Heidelberg, Voss-Str. 3, Heidelberg, Germany.
Lettré, Renate, Dr.
Leof, David Leon, Mr., Fulmer Research Inst. Ltd., Stoke Poges, Buckinghamshire, Great Britain.
Léon, Léone, Prof., 82 Bd. St. Michel, Paris, France.
Levin, Menachem, Ph. D., M. Sc., Research Council of Israel, P.O.B. 607, Jerusalem, Israel.
Lewinson, Victor A., Dr., Mellon Institute, Pittsburgh 13 Pa, U.S.A.
Lewis, Harry Fletcher, Dean, Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wis., U.S.A.
Lewis, Mildred, Mrs.
Lewkowsitch, P. B. Elsa, Dr., 71, Priory Road, West Hampstead, London N.W. 6, Great Britain.
Lepton, Graciela R., Professor, Suárez Mujica 1847, Santiago, Chile.
Linder, Halvard, Direktör, ASEA, Västerås, Sweden.
Liebermann, Conrad, Lic. ès Sc., 11 rue Boulard, Paris XIV, France. (Poland)
Liebermann, David, Dir., 11 rue Boulard, Paris XIV, France. (Poland)
Liebermann, Aniel, Mrs.
Liden, Bengt, Civilingenjör, Stockholmsverken, Sweden.
Lindberg, Bengt G., Docent, Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm, Sweden.
Lindberg, Ethel, Mrs.
Lindberg, Jarl Johan, Fil. kand., Petersgatan 9 B 5, Helsinki, Finland.
Lindblad, Robert H., Civilingenjör, Heimdalsvagen 9, Nynashamn, Sweden.
Linde, Marga, Stud.-Ass., Inst. 1. Anorg. Chemie der Techn. Hochschule, Hannover, Germany.
Linderot, Jan Erik, Kalleh, Civilingenjör, Svenska Textilforsknings-Institutet, Gibraltarväg 5 F, Gothenburg, Sweden.
Linderström-Lang, Kaj Ulrik, Professor, Carlsberg Laboratorium, Gl. Carlsbergvej 10, Copenhagen, Valby, Denmark.
Linderström-Lang, Gerda, Mrs.

Kubuschewski, Orwald, Dr. phil. habil., National Physical Laboratory, Teddington, Great Britain. (German)
Kuhn, Werner, Professor Dr., Rütlimeyerstrasse 62, Basel, Switzerland.
Kuhn, Karoline, Mrs.
Kämmerer, Hermann, Dr. habil., Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz, Mainz, Germany.
Käärrik, Kaljo, Dr., Sandvikens Järnverks AB, Coronumfabriken, Lummavägen 6, Stockholm 20, Sweden.

Laffitte, Paul, Professor, 118 rue d'Assas, Paris 6^e, France.
Laitinen, Herbert A., Professor, Dept. of Chemistry, University of Ill., Urbana, U.S.A.
Laitinen, Marjorie, Mrs.
La Mer, Victor, Professor, 668 Chandler, Columbia University, New York 27, N.Y., U.S.A.
La Mer, Ethel, Mrs.
Lamm, Ole, Professor, Linnégatan 76, Stockholm Ö, Sweden.
Lamm, Guilla, Mrs.
Lampitt, Leslie Herbert, Dr., Lyons Laboratories, Cadby Hall, London W. 11, Great Britain.
Lampitt, Edith, Mrs.
Landler, Ivan, Dr. Engineer, Sté. Polyplastic, 56 rue du Eg. St. Honoré, Paris 8^e, France.
Lange, Erich, Professor Dr., Institut für physikalische Chemie, Schulstr. 19, Erlangen, Germany.
Lange, Paul, Dr., Sälgaängsvägen 9, Danderyd, Sweden.
Langenbeck, Wolfgang, Professor Dr., Trojanstr. 6, Rostock, Germany.
Langenbeck, Mathilde, Dipl. Chem.
Larose, Paul, Senior Research Officer, 291 Manor Road, Rockcliffe, Ontario, Canada.
Larose, Marie Antoinette, Mrs.
Larsson, Lars Erik, Ingenjör, Svenska Tandsticks AB - Kem. Avd., Jönköping, Sweden.
Larsson, Lemart, Fil. lic., Försvarets Forskningsanstalt, Avd. 4, Sundbyberg 4, Sweden.
Latimer, Wendell Mitchell, Professor, Gilman Hall, Univ. of California, Berkeley 4, Calif., U.S.A.
Lautsch, Willy, Professor Dr., Amseistr. 19 21, Berlin-Dahlem, Germany.
Lee, William Victor, Mr., c/o International Assoc. of Seed Crushers, c/o The British Oil & Cake Mills, Erith, Kent, Great Britain.
Van Leeuwen, Jan, Jr., Plastics Research Institute, Julianalaan 134, Delft, Holland.
Lehes, Viktor, Fil. mag., Knarrhögsgatan 2 B, Mölndal, Sweden.

Lindgren, Bengt O., Dr., Drottin, Kristinas väg 61, Stockholm Ö, Sweden.
Lindgren, Ingegerd Amark., Fil. kand. Mrs.
Lindgren, Per-Henning, Fil. lic. Fysikalisk-Kemiska Inst., Uppsala, Sweden.
Lindqvist, L. G. Börje, Ingenjör, Mjölkecentralen, Postfack, Stockholm, Sweden.
Lindqvist, Olof Gunnar, Civilingenjör, Amadeo 234, Olivos, Argentine, (Swedish)
Lindqvist, Aida, Mrs.
Lindstedt, Gösta, Docent, Smedslättsvägen 53, Bromma, Sweden.
Lindstedt, Inga, Mrs.
Lindvall, Erik E., Civilingenjör, Billeruds AB, Säfte, Sweden.
Lions, Francis, Dr., Bank of New South Wales, Berkeley Square, London, Great Britain, (Australian)
Lions, Jean, Mrs.
Lippert, Ernst B., Dr., Wiederholdstr. 15, Stuttgart, Germany.
Liquori, Alfonso M., Dr., Città Universitaria, Istituto di Chimica Farmaceutica Roma, Italy.
Liquori, Laura, Mrs.
Ljungdahl, Lars Gerhard, Ingenjör, AB Stockholms Bryggerier, Tekniska Byrån, Ludvigsbergsgatan 5, Stockholm Sö, Sweden.
Ljunggren, Gustaf, Professor, Norevägen 12 A, Djursholm, Sweden.
Loftness, Robert L., Dr., Attache, American Embassy, Stockholm, Sweden, (American)
Von Lohutzen, Otto, Dr., Plastics Research Institute, Julianalaan 131, Delft, Holland.
Lora-Famayo, Manuel, Professor, Instituto de Química, Serrano 121, Madrid, Spain.
Lorell, Edwin L., Dr., c/o Res. Division, Rayonier Incorporated, Shelton, Washington, U.S.A.
Lowe, Arnold John, Mr., Oxirane Ltd., 1 Redbuck Lane, Sale, Manchester, Great Britain
Luck, J. Murray, Prof., Stanford University, Stanford, Calif., U.S.A.
Lukes, Rudolf, Professor Dr., Vachavkova 2, Prague XIX, Czechoslovakia.
Lumme, Paavo Olavi, Fil. mag., Mannerheimintie 56 B 14, Helsinki, Finland.
Lundgren, Georg F. H., Fil. lic., Ångskärsgratan 4, Stockholm Ö, Sweden.
Lundgren, Harold Palmer, Ph. Dr., Western Regional Res. Laboratory, U.S. Dept. of Agriculture, Albany, Calif., U.S.A.
Lutze, Hermann, Dr. phil., Langmaackweg 3, Hamburg-Othmarschen, Germany.
Lüttke, Wolfgang, Dr., Karlstr. 12, Freiburg i. Br., Germany.
Löschbrandt, Frithjof, Eng., Bygdo Allé 70, Oslo, Norway.

Maass, Otto, Director General, 3420, University St., Montreal, Que., Canada.

Maass, Carol, Mrs.

Mauksant, Leendert, Dr., Velperweg 76, Arnhem, Holland.

Mackay, Eric John, Mr., Vere Engineering Comp. Ltd., 5, Vere Street, Oxford Street, London W. 1, Great Britain.

Mackay, Doreen May, Mrs.

Mackor, Eduard Louis, Dr. Ir., Koninklijke Shell-Laboratorium, Badhuisweg 3, Amsterdam N, Holland.

Maioli, Lillia, Dr., Istituto Chimica Industriale, Viale Risorgimento 4, Bologna, Italy.

Maire, Jacques, Mr., Société le Carbone-Lorraine, 45, rue des Acacias, Paris 17^e, France.

Malm, Carl Johan, Mr., 222 Shoreham Dr., Rochester 18, New York, U.S.A.

Malm, Margjorie, Mrs.

Mameli, Erisio, Professor, Via Marzolo 5, Padova, Italy.

Mancke, Georg, Dr. ing., Kaiser Wilhelm-Inst. f. phys. Chemie, Faradayweg 4-6, Berlin-Dahlem, Germany.

Mangini, Angelo, Professor, Viale Risorgimento 4, Bologna, Italy.

Mangini, Clara, Mrs.

Mangold, Paul, Dr. ing., 8, rue de Hesse, Genève, Switzerland.

Mangold, Adele, Mrs.

Mangold, Pierre, Mr.

Mannerskantz, H. Christina E., Fil. kand., Strandvägen 19, Stockholm, Sweden.

Marchlewska-Szajerowa, Jadwiga, Dr., Instytut Celulozowo-Papierniczy, Gdanska 121, Łódź, Poland.

Mardon, James, Mr., 5, Bridson St., Oldham, Lancs., Great Britain.

Marian, Josef E., Dr. Techn. Ch. Eng., Svenska Trätorfkningsinstitutet, Drottning Kristinas väg 61, Stockholm, Sweden. (Finnish)

Mark, Herman, Professor, 99, Livingston Street, Brooklyn 2, N.Y., U.S.A.

Mark, Peter, Mr.

Marotta, Domenico, Prof. Dr., Istituto Superiore di Sanità, Viale Regina Margherita 299, Rome, Italy.

Marotta, Maricena, Miss.

Marsh, John Thompson, Mr., 1, Bower Rd., Hale, Cheshire, Great Britain.

Martin, Arthur L., Dr., Hercules Powder Co., Wilmington, Delaware, U.S.A.

Martin, Esther C., Mrs.

Martin, David Ch., Dr., The Royal Society, Burlington House, Piccadilly, London W. 1, Great Britain.

Martin, Jean MacGarrahdh, Mrs.

Martin, Hans, Professor Dr., Moltkestr. 11, Kiel, Germany.

Kubaschewski, Oswald, Dr. phil. habil., National Physical Laboratory, Teddington, Great Britain. (German)

Kuhn, Werner, Professor Dr., Böttmeyerstrasse 62, Basel, Switzerland.

Kuhn, Karoline, Mrs.

Kömmmerer, Hermann, Dr. habil., Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz, Mainz, Germany.

Käärrik, Kaljo, Dr., Sandvikens Järnverks AB, Coromantfabriken, Långmavägen 6, Stockholm 20, Sweden.

Laffitte, Paul, Professor, 118 rue d'Assas, Paris 6^e, France.

Laitinen, Herbert A., Professor, Dept. of Chemistry, University of Ill., Urbana, U.S.A.

Laitinen, Marjorie, Mrs.

La Mer, Victor, Professor, 668 Chandler, Columbia University, New York 27, N.Y., U.S.A.

La Mer, Ethel, Mrs.

Lamm, Ole, Professor, Linnégatan 76, Stockholm Ö, Sweden.

Lamm, Guilla, Mrs.

Lampitt, Leslie Herbert, Dr., Lyons Laboratories, Cadby Hall, London W. 14, Great Britain.

Lampitt, Edith, Mrs.

Landler, Ivan, Dr., Engineer, Sté. Polyplastic, 56 rue du Fg. St. Honoré, Paris 8^e, France.

Lange, Erich, Professor Dr., Institut für physikalische Chemie, Schulstr. 19, Erlangen, Germany.

Lange, Paul, Dr., Sältraängsvägen 9, Danderyd, Sweden.

Langenbeck, Wolfgang, Professor Dr., Trojastr. 6, Rostock, Germany.

Langenbeck, Mathilde, Dipl. Chem.

Larose, Paul, Senior Research Officer, 294 Manor Road, Bockcliffe, Ontario, Canada.

Larose, Marie Antoinette, Mrs.

Larsson, Lars Erik, Ingenjör, Svenska Tändsticks AB, Kem. Avd., Jönköping, Sweden.

Larsson, Lennart, Fil. lic., Forsvarets Forskningsanstalt, Avd. 1, Sundbyberg 1, Sweden.

Latimer, Wendell Mitchell, Professor, Gilman Hall, Univ. of California, Berkeley 4, Calif., U.S.A.

Lautsch, Willy, Professor Dr., Anselstr. 19-21, Berlin Dahlem, Germany.

Lee, William Victor, Mr., c/o International Assoc. of Seed Crushers, c/o The British Oil & Cake Mills, Erith, Kent, Great Britain.

Van Leeuwen, Jan, Ir., Plastics Research Institute, Julianaaan 134, Delft, Holland.

Lehes, Viktor, Fil. mag., Knarrhogsgatan 2 B, Mölndal, Sweden.

Leikola, Erkki Ensio, Professor, Runebergink. 17, Helsinki, Finland.
Leonis, José Emile, Dr., Faculté des Sciences de l'Université, 50 ave. Roosevelt, Brussels, Belgium.
Leonis, Rachel, Mrs., Licenciée en Sciences.
Lepsius, Richard, Dr., Anundv. 19, Djursholm, Sweden. (Germany)
Le Roy, Donald James, Professor, Dept. of Chemistry, Univ. of Toronto, Toronto, Canada.
Le Roy, Lillie M., Mrs.
Leskoussek, Drago, D., Doc. ing., Institut za Fizikalno Kemijo, Vegova 1, Ljubljana, Yugoslavia.
Letort, Maurice, Professor, 1 rue Grandville, Nancy (Metz), France.
Letort, Assia, Mrs.
Lettre, Hans, Professor Dr., Inst. f. exp. Krebstorschung d. Universität Heidelberg, Voss-Str. 3, Heidelberg, Germany.
Lettré, Renate, Dr.
Levi, David Leon, Mr., Fulmer Research Inst. Ltd., Stoke Poges, Buckinghamshire, Great Britain.
Lévy, Léone, Prof., 82 Bd. St. Michel, Paris, France.
Levin, Menachem, Ph. D., M. Sc., Research Council of Israel, P.O.B. 607, Jerusalem, Israel.
Levinson, Victor A., Dr., Mellon Institute, Pittsburgh 13, Pa, U.S.A.
Lewis, Harry Fletcher, Dean, Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wis., U.S.A.
Lewis, Mildred, Mrs.
Levkomitsch, P. R. Elsa, Dr., 71, Priory Road, West Hampstead, London N.W. 6, Great Britain.
Leyton, Graciela R., Professor, Suárez Muga 1847, Santiago, Chile.
Linder, Halvard, Direktör, ASEA, Västerås, Sweden.
Liebermann, Conrad, Lic. es. Sc., 11 rue Boulard, Paris XIV, France (Poland)
Liebermann, David, Dir., 11 rue Boulard, Paris XIV, France (Poland)
Liebermann, Aniel, Mrs.
Liden, Bengt, Civilingenjör, Stockviksverken, Sweden.
Landberg, Bengt G., Docent, Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm, Sweden.
Landberg, Ethel, Mrs.
Lindberg, Jari Johan, Fil. kand., Petersgatan 9 B 5, Helsinki, Finland
Lindblad, Robert H., Civilingenjör, Heimdalsvägen 9, Nyvasshamm, Sweden.
Linde, Marga, Stud. Ass., Inst. f. Anorg. Chemie der Techn. Hochschule, Hannover, Germany.
Linderot, Jan Erik, Kaleb., Civilingenjör, Svenska Textilforskningsinstitutet, Gibraltarg. 5 F, Gothenburg, Sweden.
Linderstrom-Lang, Kaj Ulrik, Professor, Carlsberg Laboratorium, 61 Carlsbergvej 10, Copenhagen, Valby, Denmark.
Linderstrom-Lang, Gerda, Mrs.

Lindgren, Bengt O., Dr., Drott. Kristinas väg 61, Stockholm Ö, Sweden.
Lindgren, Ingegerd Amark-, Fil. kand., Mrs.
Lindgren, Per-Henning, Fil. lic., Fysikalisk-Kemiska Inst., Uppsala, Sweden.
Lindqvist, L. G. Börje, Ingenjör, Mjölkecentralen, Postfach, Stockholm, Sweden.
Lindqvist, Olof Gunnar, Civilingenjör, Amadeo 234, Olivos, Argentine, (Swedish)
Lindqvist, Aida, Mrs.
Lindstedt, Gösta, Docent, Smedslättsvägen 53, Bromma, Sweden.
Lindstedt, Inga, Mrs.
Lindevall, Erik E., Civilingenjör, Billeruds AB, Sättle, Sweden.
Lions, Francis, Dr., Bank of New South Wales, Berkeley Square, London, Great Britain, (Australian)
Lions, Jean, Mrs.
Lippert, Ernst B., Dr., Wiederholdstr. 15, Stuttgart, Germany.
Liquori, Alfonso M., Dr., Città Universitaria, Istituto di Chimica Farmaceutica Roma, Italy.
Liquori, Laura, Mrs.
Ljungdahl, Lars Gerhard, Ingenjör, AB Stockholms Bryggerier, Tekniska Byran, Ludvigsbergsgatan 5, Stockholm Sö, Sweden.
Ljunggren, Gustaf, Professor, Norevägen 12 A, Djursholm, Sweden.
Loftness, Robert L., Dr. Attaché, American Embassy, Stockholm, Sweden, (American)
Von Lohmizen, Otto, Dr., Plastics Research Institute, Julianalaan 131, Delft, Holland.
Lora-Tamayo, Manuel, Professor, Instituto de Química, Serrano 121, Madrid, Spain.
Lopell, Edwin L., Dr., c/o Res. Division, Rayonier Incorporated, Shelton, Washington, U.S.A.
Lowe, Arnold John, Mr., Oxirane Ltd., 1 Roebuck Lane, Sale, Manchester, Great Britain
Luck, J. Murray, Prof., Stanford University, Stanford, Calif., U.S.A.
Lukes, Rudolf, Professor Dr., Václavkova 2, Prague XIX, Czechoslovakia.
Lumme, Paavo Olavi, Fil. mag., Mannerheimintie 56 B 11, Helsinki, Finland.
Lundgren, Georg E. H., Fil. lic., Ångströmsgatan 4, Stockholm Ö, Sweden.
Lundgren, Harold Palmer, Ph. Dr., Western Regional Res. Laboratory, U.S. Dept. of Agriculture, Albany, Calif., U.S.A.
Lutze, Hermann, Dr. phil., Langmaackweg 3, Hamburg Othmarschen, Germany.
Lüttke, Wolfgang, Dr., Karlstr. 12, Freiburg i. Br., Germany.
Löschbrandt, Frithjof, Eng., Bygdø Allé 70, Oslo, Norway

Maass, Otto, Director General, 3170, University St. Montreal, Que., Canada.

Maass, Carol, Mrs.

Maaskant, Leonard, Dr., Veeerweg 76, Arnhem, Holland.

Mackay, Eric John, Mr., Vere Engineering Comp. Ltd., 3, Vere Street, Oxford Street, London W. 1, Great Britain.

Mackay, Doreen May, Mrs.

Mackay, Eduard Louis, Dr. Ir., Koninklijke Shell-Laboratorium, Badhuinseweg 3, Amsterdam N, Holland.

Maiooli, Lillia, Dr., Istituto Chimica Industriale, Viale Risorgimento 4, Bologna, Italy.

Maire, Jacques, Mr., Société le Carbone-Lorraine, 15, rue des Acacias, Paris 17^e, France.

Malm, Carl Johan, Mr., 222 Shoreham Dr., Rochester 18, New York, U.S.A.

Malm, Marjorie, Mrs.

Mameli, Eftisio, Professor, Via Marzolo 5, Padova, Italy.

Manncke, Georg, Dr. Ing., Kaiser Wilhelm-Inst. f. phys. Chemie, Faradayweg 4-6, Berlin-Dahlem, Germany.

Mangini, Angelo, Professor, Viale Risorgimento 4, Bologna, Italy.

Mangini, Clara, Mrs.

Mangold, Paul, Dr. Ing., 8, rue de Hesse, Genève, Switzerland.

Mangold, Adele, Mrs.

Mangold, Pierre, Mr.

Mannskantz, H. Christina E., Fil. kand., Strandvägen 19, Stockholm, Sweden.

Marchlewska-Szajerowa, Jadwiga, Dr., Instytut Celulozowo-Papierniczy, Gdanska 121, Łódź, Poland.

Mardon, James, Mr., 5, Bridson St., Oldham, Lancs., Great Britain.

Mariotti, Josef E., Dr., Techn. Ch. Eng., Svenska Traforskningsinstitutet, Drottning Kristinas vag 61, Stockholm, Sweden. (Finnish)

Mark, Herman, Professor, 99, Livingston Street, Brooklyn 2, N.Y., U.S.A.

Mark, Peter, Mr.

Marotta, Domenico, Prof. Dr., Istituto Superiore di Santa, Viale Regina Margherita 299, Rome, Italy.

Marotta, Marinuccia, Miss.

Marsh, John Thompson, Mr., 1, Bower Rd., Hale, Cheshire, Great Britain.

Martin, Arthur F., Dr., Hercules Powder Co., Wilmington, Delaware, U.S.A.

Martin, Esther G., Mrs.

Martin, David G., Dr., The Royal Society, Burlington House, Piccadilly, London W. 1, Great Britain.

Martin, Jean MacGaradhi, Mrs.

Martin, Hans, Professor Dr., Moltkestr. 11, Kiel, Germany.

Martin, Sidney Launcelot, Mr., University College of the West Indies, Mona, Jamaica, B.W. I.

Martinez-Moreno, Juan Mann I., Professor, Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain.

Masera, Miguel, Dr., Provenza 293-3, Barcelona, Spain.

Mason, Stanley G., Dr., Pulp & Paper Research Inst. of Canada, 3120 University Street, Montreal, Canada.

Mason, Elizabeth F., Mrs.

Matthijsen, Rutger, Drs., N.V. Organon, Oss, Holland.

Matthijsen-Kramer, Gabriele Anna Luise, Mrs.

Mattsson, Einar, Civilingenjör, Inst. Tekn. Elektrokemi, Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm 70, Sweden.

Mattsson, T. Lennart, Civilingenjör, Bulevar Artigas 1320, Montevideo, Uruguay, (Swedish)

Mayer, Astorre, General Manager, Via Mome Napoleone, Milan, Italy.

Mayer, Elena, Mrs.

McBurney, Lape E., c/o Hercules Powder Co., Wilmington, Del., U.S.A.

McMeekin, Thomas L., Head of Protein Div., Chestnut Hill, Philadelphia, Penna, U.S.A.

McMeekin, Vera, Mrs.

McPhee, John Roy, Mr., c/o Biochemistry Department, South Parks Road, Oxford, Great Britain. (Australian)

McPhee, Beryl d'Allera, Mrs.

McPherson, John Alexander, Mr., c/o Bank of New South Wales, Berkeley Square, London, Great Britain. (Australian)

Melander, Lars C. S., Docent Dr., Nobelinstitutet för Kemi, Stockholm 50, Sweden.

Meldahl, Hans F., Dr., AB Kabi, Stockholm 30, Sweden. (Norwegian)

Melville, Harry Work, Professor, 82 Reddings Rd., Moseley, Birmingham, Great Britain.

Melville, Janet M., Mrs.

Mentzer, Charles, Professor, Avenue Félix Faure 167, Lyon, France.

Mentzer, Charles, Mrs.

Meyerhoff, Günther, Dr., Institut für physikalische Chemie, Mainz, Germany.

Michael, Fritz Karl Hermann, Professor, Organ. chem. Institut d. Univ., Hindenburgplatz 35, Münster Westfalen, Germany.

Miholić, Stanko, Dr., 10, Svibovac, Zagreb, Croatia, Yugoslavia.

Miholić, Bojana, Miss 625, Warner Ave, Los Angeles 24, Calif., U.S.A. (Yugoslavian)

Mikawa, H., Dr., Research Labor. of the Kokusaku Pulp Ind. Co. Ltd., 184, 1-Chome, Camicociai, Shinjuku-Ku, Tokyo, Japan.

Milazzo, Giulio, Professor Dr., Istituto Superiore di Sanità, Viale Regina Margherita 299, Rome, Italy

Milazzo, Edmée, Mrs.

Milone, Mario, Dr. Prof., Istituto Chimica Università, Corso Massimo d'Azeglio 48, Torino, Italy.

Milone, Mariangiola, Mrs.

Mitchell, Alice Duncan, Doctor, 26 Beehive Lane, Hford, Essex, Great Britain.

Mitchell, Marjory Gwendolen, Mrs.

Di Modica, Gaetano, Professor, Via Massena 71, Torino, Italy.

Moiroud, Jeanne, Lic. ès Sc., 27 rue Darn, Paris 8^e, France.

Moiso, Giacinto, Mr., Via Ioppa 59, Milan, Italy.

Montanelli, Giulio, Dr., Laboratori di Elettrochimica, Politecnico, Milan, Italy.

Moore, Stanford, Dr., The Rockefeller Inst. for Medical Research, 66th St. & York Av., New York 21, U.S.A.

Moravia, Silvia, Dr., Via Bocconi 9, Milan, Italy.

Morawetz, Herbert, Dr., Polytechnic Inst. of Brooklyn, 99 Livingston Street, Brooklyn 1, N.Y., U.S.A.

Moss, William Henry, Mr., 40 The Links, Whitley Bay, Northumberland, Great Britain.

Moss, Elsie, Mrs.

Moss, E. M., Miss.

Mossberg, Bengt, Disponent, Mo och Domsjö Tretext AB, Örensköldsvik, Sweden.

Mossberg, Karin, Mrs.

Mouton, Henri R.V., Vice-Président de la Société chimique de France, 39 bis, rue de Dantzig, Paris 15^e, France.

Mueller, Bo, Fil. stud., Riddarvägen 2, Lidingö, Sweden.

Müller, F. Horst, Prof. Dr., Calvinstr. 14, Marburg L., Germany US-Zone.

Müller, Hans Rudolf, Dr. rer. nat., Reimscheid-Luthringhausen, Garschingerstr. 32, Germany.

Müller, Hannelore, Mrs.

Müller-Gleim, Hellmuth, Dr. phil., Kappellhof 1, Friedrichshafen a B., Germany.

Münster, Arnold, Dozent Dr., Reuterweg 14, Frankfurt am Main, Germany.

Myers, William Graydon, Prof., The Ohio State University, Dept. of Medicine, Columbus 10, Ohio, U.S.A.

Myers, Florence Rosemary, Mrs.

Myrbäck, Karl D. R., Professor, Odengatan 63, Stockholm Va, Sweden.

Martensson, Marten, Civilingenjör, Institutionen för fysikalisk kemi, Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm, Sweden.

Mörtl, Edgar W. E., Prof. Dr. Ing., Viale Marco Polo 94, Rome, Italy. (Austrian)

Mörath, Mathilde W., Mrs., Mag. pharm.

Nadelman, Alfred Hans, Prof. Dr., 2327 Tipperary Road, Kalama-
zoo, Mich., U.S.A.
Nadelman, Hilde M., Mrs.
Nasini, Antonio, Professor, Via Boccaccio 37, Milano, Italy.
Nasini, Marialuia, Mrs.
Nasini, Michele, Mr.
Nasini, Gianluca, Mr.
Natta, Giulio, Professor Dr., Via Mario Pagano 51, Milan, Italy.
Natta, Rosita, Mrs.
Nauckhoff, Sigurd, Fil. Dr., Östermalmgatan 45, Stockholm, Sweden.
van Nederveen, Gilles, Eng., Vezelinstituut T.N.O., Mijnbouwstr. 16 A,
Delft, Holland.
Neppi Pincherle, Bice, Professor Dr., Bianca di Savoia 15, Milan,
Italy.
Neuberger, Albert, Dr., National Institute for Medical Research, The
Ridgeway, Mill Hill, London N.W. 7, Great Britain.
Neuberger, Mrs.
van der Neut, Jan, Ir., Plastics Research Institute, Julianalaan 134,
Delft, Holland.
Newell, Thomas Percy, Dr., Shirley Institute, Didsbury, Manchester
20, Great Britain.
Newitt, Dudley Maurice, Professor, Hollyent, Runfold, nr Farnham,
Surrey, Great Britain.
Newitt, Hilary, Mrs.
Newitt, Malya, Mr.
Nichols, James Burton, Dr., Du Pont Experimental Sta., Wilmington,
Del., U.S.A.
Nichols, Eleanor C., Mrs.
Nicholls, Robert V. V., Dr., Dept. of Chemistry, McGill University,
Montreal, Canada.
Nicholls, Robert, Mrs.
Nicolas, Louis Emile Georges, Mr., Laboratoire Central des Services
Chimiques de l'Etat, 12 Quai Henri IV, Paris 4^e, France.
Nicolaysen, Vilhelm B., Overingenjör, A S Borregaard, Sarpsborg,
Norway.
Nicolaysen, Ninnie, Mrs.
Nielsen, Niels, Docent, AB Kabi, Stockholm 30, Sweden.
van Nieuwenburg, C. J., Prof. Dr., 135 Rotterdamseweg, Delft, Hol-
land.
van Nieuwenburg-van Kleeff, Cornelia C., Mrs.
Nieuwenhuis, Karel Johannes, Ch. Ph. Drs., Proefstation voor de Was-
industrie, Mijnbouwstraat 16 A, Delft, Holland.
Nihlén, Hugo, Civilingenjör, Utflyktsvägen 19, Bromma, Sweden.
Nihlén, Kerstin, Mrs.
Nilsson, Tore Ragnar, Fil. Dr., Skaldevägen 20, Bromma, Sweden.
Nilsson, Ann Margret, Mrs.

Ninck Blok, Constantinus J. J., Ph. D., Van Gelder Zonen N. v.,
Research Laboratory, Velsen-N, Post Beyerwijk, Holland.

Njegovan, Vladimir N., Professor, Livadićeva 16, Zagreb, Yugoslavia.

Noddack, Walter, Professor Dr., Obere Seelgasse 2, Bamberg, Ger-
many.

Noddack, Ida, Dr. Ing., Obere Seelgasse 2, Bamberg, Germany.

Nord, F. F., Professor, Dept. of Org. Chem. & Enzym., Fordham
University, New York 58, N.Y., U.S.A.

Nord, Jean P., Mrs.

Nordenson, Harald, Fil. dr., Liljeholmens Stearinfabriks AB, Dan-
viksgatan 10, Stockholm Sö, Sweden.

Nordlén, Alvar Leander, Civilingenjör, Svenska Träförkningsinsti-
tutet, Drottning Kristinas väg 61, Stockholm, Sweden.

Nozoe, Tetsuo, D. Sc., Chemical Inst., Tohoku University, Sendai,
Japan.

Nury, Georges, Attaché de Recherches, Centre d'Etudes de Physique
Macromoléculaire, Strasbourg, France.

Nury, Jeanne-Thérèse, Mrs.

Nutting, Howard S., Dr., Central Index, The Dow Chemical Co.,
Midland, Michigan, U.S.A.

Nutting, Howard S., Mrs.

Nyberg, Bertil Ragnar, Dr., Man. dir., Centrallaboratoriet, S Hes-
periegatan 4, Helsinki, Finland.

Nylén, Paul, Professor, Villagatan 36, Stockholm, Sweden.

Nylén, Lena, Mrs.

Nyström, Holger, Direktör, AB Statens Skogsindustrier, Forsknings-
laboratoriet, Djursholm, Sweden.

Näsänen, Reino, Professor, Mannerheimintie 35 B 36, Helsinki,
Finland

Olofsson, Bertil, Fil. mag., Svenska Textilforskningsinstitutet, Chal-
mers Tekniska Högskola, Gilbertsgatan 5 F, Gothenburg, Sweden.

Olofsson, Gunhild, Mrs.

Olsson, John, Ingenjör, Fasanvägen 5, Eklorp, Sweden.

Olsson, Ester, Mrs.

Olsson, Stig O. T., Assistent, Nobelinstitutet för Kemi, Stockholm 50,
Sweden

Onclay, J. L., Professor, Harvard University, 25 Shattuck St., Bos-
ton 15, Mass., U.S.A.

Onclay, Genevieve R., Mrs.

Onclay, Louise, Miss.

Onclay, Nancy Anne, Miss.

Om, Bengt, Civilingenjör, Brådstupsvägen 21, Hagersten, Sweden

Openshaw, Harry Tacon, Dr., Chemistry Department, The University,
St. Andrews, Great Britain.

Orthmann, Hans Joachim, Dr., Spilstrasse 6, Berlin Dahlem, Ger-
many.

Othmer, Donald F., Professor, Polytechnic Institute of Brooklyn, 99 Livingston St., Brooklyn 2, N.Y., U.S.A.
Othmer, Mildred Topp, Mrs.
Ott, Emil, Director of Research, Hercules Powder Company, Wilmington, Del., U.S.A.
Ott, Dorothy, Mrs.
Otte-en, Martin, Civiilingenjör, Carlsberg Laboratorium, 41. Carlsbergvej 10, Copenhagen, Denmark.
Ottesen, Gerda, Mrs.

Pacéno, Henri, D. Sc., 22 rue des Girondins, Lyon, France.
Pagani, Dante, Professor Dr. Ing., Viale Monza 27, Milan, Italy.
Palenik, Karol, Mgr. Ing., Przegląd Papierniczy, Gdanska 121, Łódź, Poland.
Palenius, Ilpo, Fil. mag., Kiskontie 8 B 20, Helsinki, Finland.
Palmer, Eva, Fil. lic., Arnfeltsgatan 26, Stockholm Ö, Sweden.
Pals, Derk, Dr., Plastics Research Institute, Julianalaan 134, Delft, Holland.
Paneth, Friedrich Adolf, Professor, Londonderry Laboratory for Radiochemistry, South Road, Durham, Great Britain.
an Pantholeon van Eck, Constantijn Leopold, Dr., Koninklijke Shell-Laboratorium, Badhuisweg 3, Amsterdam N, Holland.
Pappas, Alexis C., Head Nuclear Chemistry Group, Universitetets Kjemiske Institut, Blindern-Oslo, Norway.
Pappas, Ela, Mrs.
Parthing, Alan Charles, Mr., 26 Albert Road, Eccles, Lancs., Great Britain.
Partridge, S. Miles, Dr., Low Temperature Research Station, Downing Street, Cambridge, Great Britain.
Partridge, Ruth, Mrs.
Pascual-Vila, José, Professor, Universidad de Barcelona, Barcelona, Spain.
Patat, Franz, Professor Dr., Callinstrasse 46, Hannover, Germany. (Austrian)
Patat, Lotte, Mrs.
Pauling, Linus, Professor, 3500 Fairpoint Street, Pasadena 8, Calif., U.S.A.
Pauling, Ava Helen, Mrs.
Pauling, Peter, Mr.
Pedersen, Kai Julius, Dr. Phil., Genforeningspladsen 41, Copenhagen F, Denmark.
Pedersen, Kai O., Laborator, Läbygatan 21, Uppsala, Sweden.
Pedersen, Ida, Mrs.
Pentimalli, Luciano, Dr., Istituto Chimica Industriale, Viale Risorgimento 1, Bologna, Italy.
Perrin, Michael W., Mr., Wellcome Foundation Ltd., 183 Euston Road, London N.W. 1, Great Britain.

Perrin, Nancy, Mrs.
Perrin, René, Director, 39 Avenue Franklin Roosevelt, Paris, France
Perry, William Edward, Mr., National Physical Laboratory, Teddington, Middx., Great Britain.
Peter, Siegfried Hans Heinrich, Privat-Dozent, Dr., Emdenstrasse 5, Hannover, German.
Peterlin, Anton, Professor, J. Stefan Inst. Physics, Ljubljana, Yugoslavia.
Peterlin, Leopoldina, Mrs.
Petersen, Karl Waller, Dr. phil., Dr. Ing., Herbert Licklett AB, Svenvägen 21, Stockholm, Sweden. (German)
Petersson, Stig, Civiingenjör, Centrallaboratoriet, Bolidens Gruv AB, Skelleftehamn, Sweden.
Petersson, Kajsa, Mrs.
Pettersson, John Sune Evert, Civiingenjör, Ridvägen 9, Danderyd, Sweden.
Pew, John C., Mr., Forest Products Laboratory, Madison 5, Wisconsin, U.S.A.
Pichels, Edward Greydon, Dr., 237 Greenoaks Drive, Alhertou, Calif., U.S.A.
Pickels, Mildred C., Mrs.
Pickering, Geoffrey Basil, Dr., Colonial Products Advisory Bureau, Imperial Inst. Bldg., South Kensington, London S.W. 7, Great Britain.
Piquinot, Pierre, Manager of Research Laboratory, 210 Avenue Aristide Briand, Antony (Seine), France.
Pino, Piero, Dr., Via Amphère 26, Milan, Italy.
Pino, Giulia, Dr., Mrs.
Piontelli, Roberto, Professor, Politecnico di Milano, Piazza Leonardo da Vinci 32, Milan, Italy
Piontelli, Edvige, Mrs.
Pitzer, Kenneth Sanborn, Professor, Gilman Hall, University of California, Berkeley 4, Calif., U.S.A.
Plattner, Placidus A., Professor Dr., F. Hoffmann La Roche & Co., A.G., Basel, Switzerland.
Plattner, Elisabeth, Dr., Mrs.
Plesch, Peter H., Dr., University College, Keele, North Staffordshire, Great Britain.
Plith, Karl, Privatdozent Dr., Ringstrasse 85 86, Berlin-Lichterfelde, Germany.
Pondatosky, Tina, Dr., Via Capura 6, Milan, Italy.
Poole, Harold James, Dr., 1 Brookway, Blackheath Park, London S.E. 3, Great Britain.
Poole, Florence Helene, Mrs.
Porod, Günther, Privatdozent, Dr. phil., Hallbärthgasse 5 I, Graz, Austria.

Perrin, Nancy, Mrs.
Perrin, René, Director, 39 Avenue Franklin Roosevelt, Paris, France.
Perry, William Edward, Mr., National Physical Laboratory, Teddington, Middx., Great Britain.
Peter, Siegfried Hans Heinrich, Privat-Dozent, Dr., Emdenstrasse 5, Hannover, Germany.
Peterlin, Anton, Professor, J. Stefan Inst. Physics, Ljubljana, Yugoslavia.
Peterlin, Leopoldina, Mrs.
Petersen, Karl Walter, Dr. phil., Dr. Ing., Herbert Lickfett AB, Svanvägen 21, Stockholm, Sweden. (German)
Petersson, Stig, Civilingenjör, Centrallaboratoriet, Bolidens Gruv AB, Skelleftehamn, Sweden.
Petersson, Kajsa, Mrs.
Petersson, John Sune Evert, Civilingenjör, Ridsvägen 9, Danderyd, Sweden.
Pew, John C., Mr., Forest Products Laboratory, Madison 5, Wisconsin, U.S.A.
Pickels, Edward Greydon, Dr., 237 Greenoaks Drive, Atherton, Calif., U.S.A.
Pickels, Mildred C., Mrs.
Pickering, Geoffrey Basil, Dr., Colonial Products Advisory Bureau, Imperial Inst. Bldg., South Kensington, London S.W. 7., Great Britain.
Pigniol, Pierre, Manager of Research Laboratory, 210, Avenue Aristide Briand, Antony (Seine), France.
Pino, Piero, Dr., Via Amphère 26, Milan, Italy
Pino, Giulia, Dr., Mrs.
Piontelli, Roberto, Professor, Politecnico di Milano, Piazza Leonardo da Vinci 32, Milan, Italy.
Piontelli, Edvige, Mrs.
Pitzer, Kenneth Sanborn, Professor, Gilman Hall, University of California, Berkeley 4, Calif., U.S.A.
Plattner, Placidus A., Professor Dr., F. Hoffman La Roche & Co., A.G., Basel, Switzerland.
Plattner, Elisabeth, Dr., Mrs.
Plesch, Peter H., Dr., University College, Keele, North Staffordshire, Great Britain.
Plieth, Karl, Privatdozent, Dr., Ringstrasse 85/86, Berlin-Lichterfelde, Germany.
Poniatosky, Tina, Dr., Via Capura 6, Milan, Italy.
Poole, Harold James, Dr., 4 Brookway, Blackheath Park, London S.E. 3., Great Britain.
Poole, Florence Helene, Mrs.
Porod, Günther, Privatdozent, Dr. phil., Halbarthgasse 5 I, Graz, Austria.

✱ *Poroshin*, K. G., Dr., Institute of Org. Chemistry, Academy of Sciences, Moscow, U.S.S.R.

Potter, H. V., Mr., 12 Hobart Place, London S.W. 1, Great Britain.

Potter, Amy, Mrs.

Pourbaix, Marcel, Dr. Ir., 65 Rue d'Arton, Brussels, Belgium.

Pourbaix-Trojan, Marcelle, Mrs.

Poyet, Jean, Attaché de Recherches, Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire, Strasbourg, France.

Poyet, Geneviève, Mrs.

Pratési, Pietro, Prof. Dr., 9, via Azzario, Pavia, Italy.

Pratési, Marcella, Mrs.

Pratési, Francesca, Miss.

Pratt, James Davidson, Mr., c/o A.B.C.M., 166 Piccadilly, London W. 1, Great Britain.

Prantz, Karin, Mrs., Hantverkargatan 79, Stockholm, Sweden.

Prelog, Vladimir, Professor, Universitätsstrasse 6, Zürich 6, Switzerland. (Yugoslavian)

Prelog, Kamila, Mrs.

Prosen, Edward J., Mr., National Bureau of Standards, Washington 25, D.C., U.S.A.

Prytz, Milda, Docent Dr., Jonas Beins gate 6, Oslo, Norway.

Puente, Heberto Alfonso, Professor, Avda. Lib. Gral. San Martín 8250, Buenos Aires, Argentine.

Purves, Clifford Burrough, Professor, Pulp & Paper Res. Inst. of Canada, 3120 University Street, Montreal, Que., Canada.

Pustelnik, Czeslaw, Mr. Ing., Instytut Celulozowo-Papierniczy, Gdanska 121, Łódź, Poland.

Putnam, Frank William, Professor, School of Biochem., Cambridge University, Cambridge, Great Britain (American)

Putnam, Dorothy Alice, Mrs.

Pylk, Sven Christian, Cävilingenjör, Grevgatan 17, Nynäshamn, Sweden.

Quilico, Adolfo, Professor, Politecnico di Milano, P.zza Leonardo da Vinci 32, Milan, Italy.

Quint, Marie Louise, Dr., Laboratoire de Chimie Générale, Sorbonne, 1 rue Victor Cousin, Paris 5, France.

Robanowitch, Eugene, Professor, 155 N. H., University of Illinois, Urbana, Ill., U.S.A.

Roine, Thomas Lancelot, Mr., Bowaters Development and Research Ltd., Central Research Laboratories, Northfleet, Kent, Great Britain.

Romage, George Rowntree, Dr., The Technical College, Huddersfield, Great Britain.

Romage, Irene, Mrs.

Ricketts, Colin Robert, Dr., 10 Haslucks Croft, Shirley, Birmingham, Great Britain.
Riddell, George Low, Dr., Patra House, Randalls Road, Leatherhead, Surrey, Great Britain.
Rideal, Eric K., Professor Sir, King's College, Strand, London, Great Britain.
Rideal, Margaret A., Lady.
Riegel, Byron, Dr., G. D. Searle & Co., Box 5110, Chicago 80, Ill., U.S.A.
Riemersma, Martinus J., Mr., P. O. Box 89, The Hague, Holland.
Riesenfeld, Ernst H., Professor, Sveavägen 137, Stockholm, Sweden.
Riesenfeld, Hanna, Mrs.
Riiber, Odd, Civilingenjör, Nitroglycerin Compagniet, Sætre i Hurrum, Norway.
Riiber, Heidi, Mrs.
Riley, Dennis Parker, Dr., The Royal Institution, 21 Albemarle Street, London W. 1, Great Britain.
Ringbom, Anders, Professor, Vardbergsgatan 8 C, Åbo, Finland.
Ringbom, Astrid, Mrs.
Ringqvist, Gösta B., Ingenjör, Cement- och Betonginstitutet, Stockholm 70, Sweden.
Ringström, Karl Erik Nath., Civilingenjör, Skognallsverken, Skoghall, Sweden.
Rius Miró, Antonio, Professor, Ibiza 5, Madrid 1, Spain.
Rius, Lucila Taylor de, Mrs.
Robin, Josiane, Assistante à l'Université de Bruxelles, 219 Boulevard Léopold II, Brussels, Belgium.
Robert, Lesly, M.D., Inst. de Biochimie, Faculté de Médecine, 21 rue de l'Ecole de Médecine, Paris 6^e, France.
Robert, Barbara, Ph. Dr., Mrs.
Robertshaw, George Frederick, Mr., c/o James Malcolm & Co. (Glasgow), Ltd., Runcorn, Cheshire, Great Britain.
Robertshaw, Hilda May, Mrs.
Robertson, Alexander, Professor, Dept. of Organic Chemistry, University of Liverpool, Liverpool, Great Britain.
Robillard, Jean Jules Achille, Ph. D., L. M. Eriesson, Materiallaboratoriet, Stockholm 32, Sweden (French).
Roe, Edna M. F., Dr., Chester Beatty Res. Institute, Royal Cancer Hospital, London SW 3, Great Britain.
Rolla, Mario, Professor, Istituto di Chimica Generale Dell'Università, Via Taramelli 2, Pavia, Italy.
Rolla, Lidia, Mrs.
Roller, Mario Alberto, Professor, Dr., Via Carlo Porta 37, Milan, Italy.
Roller, Mrs.
Roller, Miss
Roller, Mr.

Sandegren, Knut Evald, Ph. D., Torkel Knutssonsgatan 2, AB Stockholm Bryggerier, Stockholm, Sweden.

Sandermann, Wilhelm, Dr. Dozent, Rückallee 34, Reinbeck Bez. Hamburg, Germany.

Saengeren, Alf, Director, Central Institute for Industrial Research, Blindern, Oslo, Norway.

Saengeren, Esther, Mrs.

Sanzoni, Primo, Cand. chem., Inst. f. anorgan. u. analyt. Chemie d. Hochschule, Aegidienplatz 2, Regensburg, Germany.

Santarella, Giuseppina, Dr., Via Castelmorone 22, Milan, Italy.

Santarella, Irma, Miss.

Sartola, Liliane, Dr. Sc., 54 rue Franklin, Brussels, Belgium.

Sartori, Guido, Professor, Via Nibby 5 c, Rome, Italy.

Sartori, Marcella, Dr.

Sartori, Mario F., Professor, 136 Thomas Drive, Wilmington 6, Delaware, U.S.A. (Italian)

Sartori, Nina S., Mrs.

Sbarigia, Clemente, Dr. Chem., Via Principessa Clotilde 2, Rome, Italy.

Sbarigia, Titina, Mrs.

Sbarigia, Giancarlo, Mr.

Sborgi, Umberto, Professor, Istituto di Chimica Generale dell'Università di Milano, Via Saldini 50, Milan, Italy.

Schachman, Howard K., Ass. Prof., Biochemistry and Virus Laboratory, University of California, Berkeley 4, Calif., U.S.A.

Schachman, Ethel L., Mrs.

Schultz, Edward J., Mr., Biological Laboratories, Cmt. C., Frederick, Maryland, U.S.A.

Scharfe, Gerhard, Dipl. Chem., Bonnerstrasse 27, Hersel Bonn, Germany.

Schellman, John A., Dr., Carlsberg Laboratorium, Copenhagen, Denmark, (American)

Schepck, Günther Otto, Professor, Organ. Chem. Institut, Hospitalstrasse 8, Göttingen, Germany.

Schepck, Christine, Mrs.

Schepck, Rudolf, Professor, Geheimrat, Preussweg 71 b, Aachen, Germany.

Schepp, Rudolf, Director Dr., Redendelden Oberbayern, Germany.

Schepp, Adeltraud, Mrs.

Scheraga, Harold A., Assistant Professor, Chem. Dept., Cornell University, Ithaca, N.Y., U.S.A.

Schjeldberg, Edmund, Professor, Adolfsberg, Sweden

Schleigl, Reinhard, Dr., Bunsenstrasse 10, Göttingen, Germany.

Schleigl, R., Mrs.

Schmidt, Gerhard, Prof. Dr., Institut f. physikalische Chemie u. Kolloidchemie, Severinswall 34, Köln Rh., Germany

Schäfer, Klaus, Professor Dr., Plöck 55, Heidelberg, Germany.
Schönfeldt, N. A., Dr. phil., Växthusgatan 22 A, Mölndal, Sweden.
Seaton, Edward B., Mr., 26 Avenue George V, Paris 8^e, France.
 (American)
Seim, Jüri, Fil. kand., Muhrägatan 86 n. b., Stockholm-Vällingby, Sweden.
Seith, Wolfgang, Professor, Sertürnerstrasse 18, Münster-W., Germany.
Sellman, Gunvor, Miss, Bergsundsgatan 25, Stockholm, Sweden.
Semerano, Giovanni, Professor, Istituto di Chimica Fisica, Via Loredan 4 a, Padova, Italy.
Serafini, Giulia, Miss, c/o Dr. Ferdinando Danusso, Via Pascoli 11, Milan, Italy.
Shorples, Allan, Dr., 13 Park Av., Sale, Manchester, Great Britain.
Short, Wallace Frank, Dr., 1 Alexandra Gardens, Sherwood Rise, Nottingham, Great Britain.
Sihvola, Hannes, Phil. Dr., Central Laboratory, E. Hesperiank. 1, Helsinki, Finland.
Sihvola, Anna-Liisa, Mrs.
Silberman, Henri C., Dr. Ing. ETH, Seerstrasse 61, Rüschlikon-Zürich, Switzerland. (Austrian)
Sillen, Lars Gunnar, Professor, Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm, Sweden.
Sillen, Birgit, Mrs.
Silberman, Alexander, Professor Dr., University of Pittsburgh, Pittsburgh 13, Pa., U.S.A.
Simon, Arthur, Professor Dr. phil., Alkenstrasse 6, Dresden A 17, Germany.
Simonetta, Massimo, Professor, Istituto di Chimica Generale del Politecnico, Milan, Italy.
Simons, Joseph H., Professor, University of Florida, Gainesville, Florida, U.S.A.
Simonsson, Lennart, Civilingenjör, Ingeniörsvetenskapsakademien, Box 5073, Stockholm 5, Sweden.
Simonsson, Löv, Mrs.
Sips, Robert, Ingénieur, Union Chimique Belge, 61 Avenue Louise, Brussels, Belgium.
Sironi, Giampiero, Mr., c/o Professor Antonio Nasini, Via Boccaccio 37, Milan, Italy.
Sjölin, Lars, Civilingenjör, Billeruds AB, Sattle, Sweden.
Skey, Arthur James, Mr., 66 Emismore Gardens, London S.W. 7, Great Britain. (Canadian)
Skinner, Henry A., Dr., Chemistry Dept., The University, Manchester 13, Great Britain.
Skjoseid, Anders, Dr. techn., Heroya per Porsgrunn, Norway.
Skjoseid, Gerd, Mrs.

Stamp, Margaret Clare, Miss, Central Res. Labs., Bowaters Res. & Development Ltd., Northfleet, Gravesend, Kent, Great Britain. (Australian)

Staudé, Herbert R. M., Professor Dr., Physikal. Chem. Inst. d. Univ. Leipzig, Leipzig, Germany.

Staudinger, Hermann, Professor, Lugostrasse 14, Freiburg i. Breisgau, Germany.

Staudinger, Magda, Dr. phil., Mrs.

Stauff, Joachim, Dr., Wolfstrasse 25 a, (16) Bad Soden-Taunus, Germany.

Staverman, Albert, Dr., Plastics Research Institute, Julianahaan 134, Delft, Holland.

Staverman, Catharina, Mrs.

Steele, E. W. R., Dr., National Research Council, Ottawa, Canada.

Steele, Dorothy, Mrs.

Stenberg, Karl Börje, Professor Dr., Ynglingagatan 19, Stockholm, Sweden.

Stenberg, Eli'a, Dr.

Stensholt, Gunnar, Docent, Institutt for Ernæringsforskning, Karl Johans gate 47, Oslo, Norway.

Stensholt, Vadborg, Mrs.

Steffensen, Otto, Magister, Norsk Hydro, Ayl. P., Solligt, 7, Oslo, Norway.

Stein, Marie Luise, Dr., Brötvägen 32, Bromma, Sweden. (Italian)

Stén, Lars A., Civilingenjör, Bolidens Gruv AB, Centrallaboratoriet, Skelleftehamn, Sweden.

Stén, Astrid, Mrs.

Stenliden, Einar, Professor, Med.-kem. Institutionen, Uppsala Universitet, Uppsala, Sweden

Stenius, Ake Martin Sigurdsson, Fil. mag., Kolmarövägen 9, Lidingö, Sweden. (Finnish)

Stenius, Elisabet, Mrs.

Stockman, Lennart G., Civilingenjör, Banérgatan 61, Stockholm, Sweden.

Stoekert, Klaus G., Dr. Ing., Bergportsvägen 11, Bromma, Sweden. (German)

Stoll, Arthur, Professor Dr., Basel 13, Switzerland.

Stoll, Martha, Mrs.

Stone, Bruce Arthur, Mr., London House, Guilford St., London W.C. 1., Great Britain. (Australian)

Stratford, Norman, Mr., Brentwood, 13 Maple Grove, Prestwich, Manchester, Great Britain.

Strange, John G., Mr., The Inst. of Paper Chemistry, Appleton, Wisconsin, U.S.A.

Stronski, Iwan N., Professor Dr., Huesstrasse 13, Berlin-Dahlem, Germany

Stroblow, Hans, Dr., Bunsenstrasse 10, Göttingen, Germany.

Tuchi, Isami, Professor, c/o Mrs. Davenport, 1058 Lancaster Avenue, Syracuse, N.Y., U.S.A. (Japanese)

Tudayon, Jamal, Dr., Dept. of Physical Chemistry, King's College, Strand, London W.C. 2., Great Britain.

Tulen, Herman Walther, Dr. Sc., Verfostitut T.N.O., Postbus 49, Delft, Holland.

Tulwar, G. P., Dr., Institut Pasteur, Paris 15^e, France. (Indian)

Tutu, Henry, Chemical Engineer, 23 Rue Sala, Lyon 7^e, France.

Tutu, Marie Louise, Mrs.

Taub, William, Dr. & Sc., The Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel.

Taylor, Hugh S., Professor, Wyman House, Princeton, N.J., U.S.A. (British)

Taylor, Elisabeth, Mrs.

Tazzetti, Aurelio, Dr. Chem., Corso Peschiera 18, Torino, Italy.

Tendeloo, H. J. C., Prof. Dr., Englaan 11, Wageningen, Holland.

Tendeloo-de Groof, A. J., Mrs.

Terjesen, Sven Gregert, Professor, Norges Tekniske Høiskole, Trondheim, Norway.

Težak, Božo, Professor, Institute of Physcial Chemistry, Marulicev trg 19, Zagreb, Yugoslavia.

Theilacker, Walter, Professor Dr., Heidornstrasse 4, Hannover, Germany.

Theilacker, Lore, Mrs.

Thilo, Erich, Professor, Hessischestrasse 1-2, Berlin N. E., Germany.

Thilo, Eva-Marie, Mrs.

Thirsk, Harold Reginald, Dr., King's College, Phys. Chem. Labs., Newcastle upon Tyne, Great Britain.

Thirsk, Helen Hamilton, Mrs.

Thoma, Willi, Dipl. Chem., Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz, Mainz, Germany.

Thomas, Kurt, Dr., Battelle Institut, Frankfurt Main-W-13, Germany

Thorsell, Walborg, Fil. mag., Karlskronavägen 15 H, Johanneshov, Sweden.

Thulin, Walter E., Verkst. Direktör, Jönköpings & Vulcans Tändsticksfabriks AB, Jönköping, Sweden.

Thunell, Bertil, Dr., Drottning Kristinas väg 67, Stockholm, Sweden.

Thunius, H., Civilingenjör, AB, Stockholms Bryggerier, Stockholm, Sweden.

Tiollais, René, Professor, 50 rue Danton, Rennes, France.

Tiollais, Pierre, Mr.

Tira, Sergio, Dr., Via Pietro Gossa 85, Torino, Italy.

Tiselius, Arne T. K., Professor, Biokemiska Institutionen, Uppsala, Sweden.

Tiselius, Greta, Mrs.

Tiselius, Eva, Miss.

Toivonen, Niilo Johannes, Professor, Hallitusk 3, Helsinki, Finland.

Stamp, Margaret Clare, Miss, Central Res. Labs., Bowaters Res. & Development Ltd., Northfleet, Gravesend, Kent, Great Britain. (Australian)

Staudt, Herbert E. M., Professor Dr., Physikal. Chem. Inst. d. Univ. Leipzig, Leipzig, Germany.

Staudinger, Hermann, Professor, Lugostrasse 14, Freiburg i. Breisgau, Germany.

Staudinger, Magda, Dr. phil., Mrs.

Stauff, Joachim, Dr., Waldstrasse 25 a, (16) Bad Soden Taunus, Germany.

Staverman, Albert, Dr., Plastics Research Institute, Julianalaan 134, Delft, Holland.

Staverman, Catharina, Mrs.

Stencie, E. W. R., Dr., National Research Council, Ottawa, Canada.

Stencie, Dorothy, Mrs.

Steenberg, Karl Börje, Professor Dr., Ynglingagatan 19, Stockholm, Sweden.

Steenberg, Elisa, Dr.

Steenholt, Gunnar, Docent, Institut för Ernæringsforskning, Karl Johans gate 47, Oslo, Norway.

Steenholt, Valborg, Mrs.

Steffensen, Otto, Magister, Norsk Hydro, Avd. P., Solligt, 7, Oslo, Norway.

Stein, Marie Luise, Dr., Brötvägen 32, Bromma, Sweden. (Italian)

Stén, Lars A., Civiingenjör, Bolidens Gruv AB., Centrallaboratoriet, Skelleftehamn, Sweden.

Stén, Astrid, Mrs.

Stenhagen, Einar, Professor, Med.-kem. Institutionen, Uppsala Universitet, Uppsala, Sweden.

Stenius, Ake Martin Sigurdsson, Fil. mag., Kolmardsvägen 9, Lidingö, Sweden. (Finnish)

Stenius, Elisabet, Mrs.

Stockman, Lennart G., Civiingenjör, Banérgatan 81, Stockholm, Sweden

Stoekert, Klaus G., Dr. Ing., Bergportsvägen 11, Bromma, Sweden. (German)

Stoll, Arthur, Professor Dr., Basel 13, Switzerland

Stoll, Martha, Mrs.

Stone, Bruce Arthur, Mr., London House, Guilford St., London W.C. 1, Great Britain. (Australian)

Stratford, Norman, Mr., Brentwood, 13 Maple Grove, Prosvich Manchester, Great Britain.

Strange, John G., Mr., The Inst. of Paper Chemist, Appleton Wisconsin, U.S.A.

Stranski, Iwan N., Professor Dr., Ilmeistrasse 43, Berlin Dahlen, Germany

Strehlow, Hans, Dr., Rumsenstrasse 10, Göttingen, Germany

Strohmeier, Walter, Diplomchemiker, Dr., Würzburg Chem. Institut, Röntgenring 11, Würzburg, Germany.

Strohmeier, Maria, Mrs.

Stuart, Herbert, Professor Dr., Wiesenstrasse 69, Hannover, Germany.

Stuart, Norman, Dr., 17 Lloyd Square, London W.C. 2., Great Britain.

Stuke, Bernhard, Dr., München Phys. chem. Inst., Sophienstrasse 11, München, Germany.

von Sturm, Ferdinand, Dipl. Chem., Institut f. Physik, Chemie, Meckenheimer Allee 168, Bonn, Germany.

Sturm, Herman Karl, Dr. ing. chem., Hadlaubstrasse 139, Zürich 6, Switzerland.

Sturma, Helen, Mrs.

Sturm, Margrit, Miss.

Stuhrmann, Rudolf, Professor Dr., Grünwaldstrasse 2, Braunschweig, Germany.

Stuhrmann, Erna, Mrs.

Summer, James B., Professor, Savage Hall, Ithaca, N.Y., U.S.A.

Summer, Mary, Mrs.

Summer, John, Mr.

Sundén, Olof, Civilingenjör, Ljunaverk, Sweden.

Sundman, Jacobus, Tekn. Dr., Parkg. 11 B 7, Helsinki, Finland.

Sunner, Stig Arne, Fil. Dr., Lektoraregatan 3 D, Lund, Sweden.

Svedberg, The, Professor, Uppsala Universitet, Uppsala, Sweden.

Svedberg, Margit, Mrs.

Svensson, Harry, Docent, Frihultsvägen 5 A III, Sundbyberg, Sweden.

Svensson, Ake, Fil. mag., Fysikalisk Kemiska Institutionen, Uppsala, Sweden.

Swinin, Tony, Dr., Low Temperature Research Station, Downing Street, Cambridge, Great Britain.

Swanson, Walter Hobart, Director Research & Development, Kimberley-Clark Corp., Neenah, Wisconsin, U.S.A.

Swenson, Harold A., Mr., Svenska Trätforskningsinstitutet, Drottning Kristinas väg 61, Stockholm, Sweden (American).

Swenson, Torsten, Myntdirektör, Kungl. Myntet, Stockholm, Sweden.

Szasz, George J., Scientific Liaison Officer, American Embassy, Office of the Naval Attaché, Keppin House, 129 Oxford Street, London W. 1, Great Britain (American).

Szege, Luigi, Ing. Dr., c/o Chafflon S. A., Vercelli, Italy.

Söderquist, Ragnar, Fil. dr., Skutskar, Sweden.

Sönnerskog, Sven Hugo, Fil. dr., Ljungaverk, Sweden.

Sorensen, Jorgine Stene, Ingenjör, Norges Tekniske Høgskole, Trondheim, Norway.

Sorensen, Nils Andreas, Professor, Norges Tekniske Høgskole, Trondheim, Norway.

Tachi, Isami, Professor, c/o Mrs. Daynport, 1058 Lancaster Avenue, Syracuse, N.Y., U.S.A. (Japanese)

Tadayan, Jamal, Dr., Dept. of Physical Chemistry, King's College, Strand, London W.C. 2., Great Britain.

Talen, Herman Walther, Dr. Sc., Verfinstitut T.N.O., Postbus 49, Delft, Holland.

Talwar, G. P., Dr., Institut Pasteur, Paris 15^e, France. (Indian)

Tatu, Henry, Chemical Engineer, 23 Rue Sala, Lyon 7^e, France.

Tatu, Marie Louise, Mrs.

Taub, William, Dr. es Sc., The Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel.

Taylor, Hugh S., Professor, Wyman House, Princeton, N.J., U.S.A. (British)

Taylor, Elisabeth, Mrs.

Tazzetti, Aurelio, Dr. Chem., Corso Peschiera 18, Torino, Italy.

Tendeloo, H. J. C., Prof. Dr., Englaan 11, Wageningen, Holland.

Tendeloo-de Groof, A. J., Mrs.

Terjesen, Sven Gregert, Professor, Norges Tekniske Høiskole, Trondheim, Norway.

Težak, Božo, Professor, Institute of Physiscal Chemistry, Marulicev trg 19, Zagreb, Yugoslavia.

Theilecker, Walter, Professor Dr., Heidornstrasse 4, Hannover, Germany.

Theilacker, Lore, Mrs.

Thilo, Erich, Professor, Hessischestrasse 1-2, Berlin N. 1., Germany.

Thilo, Eva-Maria, Mrs.

Thirsk, Harold Reginald, Dr., King's College, Phys. Chem. Labs., Newcastle upon Tyne, Great Britain.

Thirsk, Helen Hamilton, Mrs.

Thoma, Willi, Dipl. Chem., Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz, Mainz, Germany.

Thomas, Kurt, Dr., Battelle Institut, Frankfurt Main-W 13., Germany

Thorsell, Walborg, Fil. mag., Karlskronavägen 15 III, Johanneshov, Sweden.

Thulin, Walter E., Verkst. Direktör, Jönkopings & Vulcans Tändsticksfabriks AB, Jönköping, Sweden.

Thunell, Bertil, Dr., Drottning Kristinas väg 67, Stockholm, Sweden

Thunens, H., Cävlingenör, AB. Stockholms Bryggerier, Stockholm, Sweden.

Tiollais, René, Professor, 50 rue Danton, Rennes, France.

Tiollais, Pierre, Mr

Tira, Sergio, Dr., Via Pietro Cossa 85, Torino, Italy.

Tiselius, Arne T. K., Professor, Biokemiska Institutionen, Uppsala, Sweden.

Tiselius, Greta, Mrs.

Tiselius, Eva, Miss.

Toivonen, Niilo Johannes, Professor, Hallitusk. 3, Helsinki, Finland.

Tomíček, Oldřich, Professor, Ph. Dr., Střešovice, Lomená 31, Prague XVIII, Czechoslovakia.

Tommila, Eero Akseli, Professor, Institute of Chemistry, Hallitusk. 5, Helsinki, Finland.

Tompa, Hans, Dr., Courtaulds Ltd., Research Laboratory, Lower Cookham Road, Maidenhead, Berks., Great Britain.

Toome, Woldemar, Dipl. chem., Institut f. Physik. Chemie, Meckenheimer Allee 168, Bonn, Germany.

Torke, R. W. Erich, Dr. phil., Parkstrasse 56, Hamburg-Gir. Flotbek, Germany.

Traill, David, Dr., Imperial Chemical Industries Ltd., Nobel Division, Stevenston, Ayrshire, Great Britain.

Tragnard, Philippe, Professor, Ecole Fr^e de Papeterie, 44 Avenue F. Viallet, Grenoble, France.

Tragnard, Philippe, Mrs.

Treiber, Erich, Dr. habil., Dipl. Chem., Institut f. physik. Chemie, Halbhärlgasse 5, Graz, Austria.

Treiber, Mrs.

Treibs, Wilhelm, Professor, Dr. Phil., Geschw. Scholl-Strasse 23, Mühlitz b. Leipzig, Germany.

Trenner, Nelson, Ph. Dr., Norbysvägen 10, Uppsala, Sweden. (American)

Truhaut, René Charles, Professor, Faculté de Pharmacie de Paris, 4 Avenue de l'Observatoire, Paris, France.

Trägårdh, Uno, Dr., Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm 70, Sweden.

Trägårdh, Ingeborg, Mrs.

Tschander, Hubert, Dr., 60 rue Ravenstein, Brussels, Belgium. (Austrian)

Tuckett, Ronald Francis, Dr., Imperial Chemical Industries Ltd., Plastics Division, Black Fan Road, Welwyn Garden City, Herts, Great Britain.

Tulloch, Charlotte, Miss, c/o Mr. Ian Colin Watt, Chem. Dept., University of Birmingham, Birmingham 15, Great Britain.

Tunteler, Roelof, Dr., Plastics Research Institute, Julianalaan 131, Delft, Holland.

Turkovich, John, Professor, Princeton University, Princeton, N.J., U.S.A.

Tutunen, Laila Ida, Diplomingenjör, Karlagatan 1, Mölndal, Sweden (Finnish)

Tutundžić, Panta, Prof. Dr., Kozjačka 23, Beograd, Yugoslavia.

Tydén, Hilding, Fil. Dr., Svenska Cellulosa AB, Skövde, Sweden

Uebberleiter, Kurt, Professor Dr., Ringstrasse 85/86, Berlin-Lichterfelde West, Germany

Uebberleiter, Mrs.

Ulfspärre, Sixten, Direktör, Mo och Domsjö AB, Örnsköldsvik, Sweden.

Underhay, George Flaxman, Mr., Bowater House, Stratton Street, London W. 1, Great Britain.

Unger, Berndt Harry, Ingenjör, Mo och Domsjö Treectex AB, Örnsköldsvik, Sweden.

Urey, Harold C., Professor, Inst. f. Nuclear Studies, Univ. of Chicago, Chicago 37, Ill., U.S.A.

Valensi, Gabriel, Professor, Faculté des Sciences de Poitiers, Poitiers, France.

Valeur, Christian, Civilingenjör, Korsnäs AB, Gävle 3, Sweden.

Vallet, Georges, Chemistry Engineer, Cie de Saint-Gobain, 210 Avenue Aristide Briand, Antony (Seine), France.

Vallet, Mrs.

Valtasari, Lea Hona, B. Sc., Vironkatu 5 a, Helsinki, Finland.

Vandermeylen, Gérard, Ingénieur, Directeur, S. A. Photoproduits Gevaert, Morsel, Belgium.

Varossieau, Mr., Food and Agricultural Organisation, Viale d. Terme di Caracalla, Rome, Italy. (Belgium)

Vastow, Fred, Dr., Carlsberg Laboratorium, Copenhagen Valby, Denmark. (American)

Veibel, Stig, Professor, 83 Solgade, Copenhagen, Denmark.

Veibel, Ellen, Mrs.

van Velden, Pieter Franciscus, Dr., Achter St. Pieter 6 B, Utrecht, Holland.

Vène, Jean, Professor, 3 Rue de Viarmes, Rennes (Ille et Vilaine), France.

Venemark, Emil, Civilingenjör, Husum, Sweden.

Venkataraman, Krishnasami, Professor, Dept. of Chemical Technology, Matunga, Bombay 19, India.

Venkataraman, Mrs.

Venturello, Giovanni, Professor, Institute of Chemistry, University of Bologna, Via Selmi 2, Bologna, Italy.

Venturello, Brigatti Vittoria, Dr., Mrs.

Verkade, Pieter Eduard, Professor Dr., Waaldsdorperweg 88, The Hague, Holland.

Vermans, Dirk, Dr., Velperweg 76, Arnhem, Holland.

Vexely, Viteslav, Professor, Dr. Ing., Kroudlova 11, Brno, Czechoslovakia.

Vetter, Klaus, Dr., Kaiser Wilhelm Inst. f. physikal. Chemie, Faradayweg 4-6, Berlin-Dahlem, Germany.

Vickery, Hubert Bradford, Dr., Connecticut Agricultural Experiment Station, New Haven 1, Conn., U.S.A.

Virtanen, Artturi I., Professor, Dr. Ph., Kalevankatu 56 b, Biochemical Institute, Helsinki, Finland.

Vizern, Jean Marie, Secrétaire de la Division des Matières Grasses,
162 Boulevard Périer, Marseille, France.

Volet, Charles, Directeur du Bureau Int. des Poids et Mesures, Pa-
villon de Bréteuil, Sèvres (S. et O.), France. (Swiss)

Voldpiter, Ernest H., Dr., President, Abbott Laboratories, North Chi-
cago, Ill., U.S.A.

Voldpiter, Lillian, Mrs.

Voorn, Michael Johannes, Dr., Ambachstraat 1 bis, Utrecht, Holland.

Vrancken, M., Mr., Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Rue de
Namur 89, Louvain, Belgium.

Wack, Anton, Professor Dr., Techn. Hochschule, Lessingstr. 25, Graz,
Austria.

Wack, Anna, Mrs.

Waddington, Guy, Dr., Petroleum Experiment Sta., U.S. Bureau of
Mines, Bartlesville, Oklahoma, U.S.A.

Wadell, Henning Gustaf, Överingenjör, Engervik, Sweden.

Wadell, Inga-Lisa, Mrs.

Waelbroeck, F. G., Dr., 27 Ave. des Klauwaerts, Ixelles, Belgium.

Wahlberg, Thomas K., Civilingenjör, Fiskeby Fabriks AB Skär-
blacka, Sweden.

Wahlström, P. Börje, Civilingenjör, Cellulosaind. Centrallab., Dratt-
ning Kristinas väg 61, Stockholm Ö., Sweden.

Walsh, Alan, Mr., Africa House, Kingsway, London, W.C. 2, Great-
Britain.

Walsh, Audrey, Mrs.

Waldén, Sven J., Civilingenjör, Bolidens Gruv AB, Centrallaborato-
riet, Skelleftehamn, Sweden.

Waldén, Ruth Söndgren, Civilingenjör, Mrs.

Waller, E. Arne, Direktör, Uddeholms Aktiebolag, Skoghall, Sweden.

Waller, Harriet M., Mrs.

Wang, Sigmund, President, Hawkesbury, Ontario, Canada.

Wansbrough-Jones, Owen Haddon, Dr., 53 a, Pall Mall, London S.W.,
Great Britain.

Ward Jr, Kyle, Research Associate, The Institute of Paper Chemistry,
Appleton, Wis., U.S.A.

Watanabe, Tokunosuké, Prof., Dept. Physics, Osaka University, Osa-
ka, Japan.

Watt, Ian Colin, Mr., Chem. dept., University of Birmingham, Bir-
mingham 15, Great Britain.

Weatherston, George, Mr., 58, Elmfield Road, Newcastle upon Tyne,
Great Britain.

Weatherston, Gladys, Mrs.

Weber, Gallus, Eng., Laboratoire fédéral des essais des matériaux,
Unterstrasse 11, St. Gallen, Switzerland.

Weber, Marthe, Mrs.

Wehrhahn, Otto Jürgen, Dipl. Chem., Bonnerthalweg 264, Bonn, Germany.

Weibull, Bengt John Gustaf, Fil. dr., Mo och Domsjö AB, Örnköldsvik, Sweden.

Weibull, Marianne, Mrs.

Weidinger, S., Dr., Achter St. Pieter 6 B, Utrecht, Holland.

Weiss, Joseph, Mr., King's College, University of Durham, Newcastle on Tyne, Great Britain.

Welge, Karl Heinz, Cand. Phys., Kaiserstr. 223, Bonn/Rhein, Germany.

Wellard, Harold John, Mr., British Rayon Research Ass., Barton Dock Rd, Urmston, Manchester, Great Britain.

Wenger, Paul-Eugène, Prof., 8, rue Saint-Victor, Genève, Switzerland.

Wenger, Hélène, Mrs.

Werner, Donovan, Dir., Skånska Cement AB, Stockholm, Sweden.

Westermarck, Torbjörn, Civilingenjör, Institutionen för fysikalisk kemi, Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm, Sweden.

Westgren, Arne Fredrik, Professor, Vetenskapsakademien, Stockholm 50, Sweden.

Westgren, Elsa, Mrs.

Wetterholm, G. Allan, Tekn. lic., Nitroglycerin AB, Gytterp, Sweden.

Whistler, Roy Lester, Professor Dr., Dept. Agricultural Chemistry, Purdue Univ., Lafayette, Indiana, U.S.A.

Whistler, Roy Lester, Mrs.

White, Blanche B., Miss, Celanese Research Laboratories, Summit, New Jersey, U.S.A.

Wibaut, John Pieter, Professor, Minervaplein 10 V, Amsterdam, Holland.

Wiberg, Egon, Professor Dr., Nördliche Auffartsallee 22, (13b) München 19, Germany.

Wiberg, Doris, Mrs.

Wicke, Ewald, Prof. Dr., Planckstr. 5, Göttingen, Germany.

Wilegren, Benkt, Fil. kand., Hvitfeldtsplatsen 1 A, III, Gothenburg C, Sweden.

Wigren, Gunnar, Dipl. ing., Lauritsala, Kaukas, Finland.

Wikstrand, Nils, Civilingenjör, Iggesund, Sweden.

Wiley, Averill P., Techn. Director, Sulphite Pulp Manufact. Research League, Inc 1101 E, South River St., Appleton, Wisconsin, U.S.A.

Wiley, Averill J., Mrs.

Wilke, Ferdinand, Cand. Chem., Troschelstr. 12, Bonn, Germany.

Wilner, N. Torsten J., Thaliavägen 38, Bromma, Sweden.

Willbourn, Anthony H., Dr., Imperial Chemical Industries Ltd., Plastics Division, Welwyn Garden City, Herts, Great Britain.

Williams, Harry Leverne, Research Chemist, Polymer Corp. Ltd., Sarnia, Ontario, Canada.

Williams, Kenneth Alan, Dr., 161, Rosebery Avenue, London E.C. 1, Great Britain.
 Wilson, John, Mr., British Rayon Res. Ass., Barton Dock Rd., Urnston, Manchester, Great Britain.
 Wilson, Karin, Civilingenjör, Skoghallsverken, Skoghall, Sweden.
 Wilson, Robert E., Mr., 910 South Michigan Ave., Chicago 80, Ill., U.S.A.
 Wilson, Pearl P., Mrs.
 de Wind, G., Dr., Plastics Research Institute, Julianalaan 134, Delft, Holland.
 Wintzell, Teodor, Dir., Svenska Sockerfabriks AB, Malmö, Sweden.
 Wokes, Frank, Dr., Ovaline Research Labs., King's Langley, Herts, Great Britain.
 Wolf, Karl, Dr., Schefferstr. 2, Heidelberg, Germany.
 Wolff, Arvid, Fil. lic., Artillerigatan 77, Stockholm, Sweden.
 Wolfram, Melville L., Prof., Department of Chemistry, The Ohio State University, Columbus 10, Ohio, U.S.A.
 Wooding, Norman Samuel, Dr., Courtaulds Limited, No. 2, Laboratory, Coventry, Great Britain.
 Wootton, Ian David, Ph. Dr., Postgraduate Medical School, Duncane Road, London W. 12, Great Britain.
 Wörén, Ragnar, Professor, Rektor, Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm, Sweden.
 Wynne-Jones, William Francis Kenrick, Prof., 18, Brandling Park, Newcastle-upon-Tyne 2, Great Britain.
 Wynne-Jones, Ann, Mrs.
 Yamaguchi, Shigeto, Dr. Sc., e o Scientific Research Institute, Hongo, Tokyo, Japan.
 Ylén, Nils Erik, Överingenjör, AB Rörstrands Porslinsfabriker, Lidköping, Sweden.
 Zeil, Werner O., Dr. rer. nat., Herderstrasse 5, Karlsruhe, Germany.
 Zehloff, Murray, Dr., 90 Duff Street, Watertown, Mass., U.S.A.
 Zetterholm, A. E., Direktör, Vacuum Oil Company AB, Kungsgatan 70, Stockholm, Sweden.
 → Zhidunov, G. S., Dr., Karpov, Inst. of Phys. Chem., Moscow, U.S.S.R.
 Zimmermann, Günther, Dr., Jahnstrasse 10, Dessau, Germany.
 Ågren, Per H. W., Direktör, Floravägen 19, Nynäshamn, Sweden.
 Ågren, Ruth, Mrs.
 Åkeson, C. Åke E., Fil. mag., Wennerbergsgatan 6 IV, Stockholm, Sweden.
 Äyräpää, Teuvo Pekka, Fil. kand., Forskningslaboratoriet LKB, Postbäck 11, Äppelviken, Sweden. (Finnish)
 Öglund, Nils J., Civilingenjör, Svaneholms AB, Svanskog, Sweden.
 Öhlin, Olov, Fil. lic., Fysikalisk-Kemiska Inst., Uppsala, Sweden.
 Öhrner, Mans Olof, Civilingenjör, Kummelv. 15, Brauma, Sweden.
 Ölander, Arne, Professor, Stockholms Högskola, Stockholm, Sweden.
 Østerud, Thoralf, Afdelingsforstander, Kirkeveien 85, Oslo, Norway.
 Østerud, Astrid, Mrs.

J. R. Karlson & Co. Tryckeri, Stockholm 1911

**NATIONAL RESOURCES
AND
CHEMICAL INDUSTRIES
IN
SWEDEN**

*XIII th International Congress
of Pure and Applied Chemistry*

NATIONAL RESOURCES
AND
CHEMICAL INDUSTRIES
IN
SWEDEN

*XIII th International Congress
of Pure and Applied Chemistry*

Contents:

Natural Resources and Chemical Industries in Sweden. By Peter Filger, Managing Director of the Association of Swedish Chemical Industries	5
Advertisers Section	23

PETER FITGER:

Natural Resources and Chemical Industries in Sweden.

Although Sweden is fairly young as an industrial nation, it has what is often described as the oldest existing stock company in the world, Stora Kopparbergs Bergslags AB. During its 700 years of continuous operation it has made important contributions to Swedish economic life, and as early as the middle of the 17th century it met the copper demand of more than half the world by extracting around 3,000 tons of metal annually from its Falu mine.

Steel products shared equal importance with copper in Sweden's foreign commerce already in the 1650's. A widespread technical revolution in the steel industry, that began at this time, laid the foundations for a remarkable expansion of output which reached its highpoint almost a century later, when Sweden alone accounted for about 40 % of the world's steel output.

The steel industry was then located in the heart of the Bergslagen mining region, which derived its name from the association of independent miners in corporations or *bergslag*, and is even today found primarily in that area. The availability of high-grade iron ore, extensive forests, and water power formed exceptionally favourable conditions, within the framework of prevailing technical knowledge, for the manufacture of steel. Since methods of coke production and utilization were lacking, charcoal was still being used for the reduction of iron ore. Mining operations also required large quantities of timber, since the work of explosives, which were not used in mining

6

until 300 years ago, was done by heating the rock with vast amounts of wood and then cooling it rapidly with water. It can be said that the abundance of large forests ran a close second to the existence of ore deposits in giving rise to the Swedish steel industry.

The development of the steel industry and the existence of the Falu copper mine made it possible for Sweden to maintain a position of political leadership for almost two centuries despite her small population. Flourishing material conditions were accompanied by intellectual and cultural advances. The steel industry maintained contacts with the foremost western nations, called in foreign experts and sent Swedish representatives abroad. Bergslagen became known not only as a humming industrial region but as a principal cultural center in the nation. Many great personalities in science, art and literature have come from this milieu.

Iron ore

The ores that have helped give the Swedish steel industry an international reputation have a very low phosphorus and sulphur content. The Bergslagen region annually produces two million tons of iron ore and concentrate that have a phosphorus content of less than .01 % and often below .006 %. The amount of phosphorus and sulphur in the ore does not have the same significance today as in former times, since metallurgical processes now in use can almost completely remove these elements in the manufacture of steel from pig iron. This does not apply, however, to the acid steel processes, which are still considered to yield the highest quality of steel. The Bergslagen ores with their low phosphorus and sulphur content thus remain the principal source of raw material for the manufacture of quality steel, but some use is also made of ore of a similar quality mined in the far northern part of the country.

Sweden's largest ore deposits estimated at almost two billion tons of iron ore, however, of high phosphorus content.

up to 2 %, and could not be used until the basic steel processes were introduced. Mining operations began at the close of the 1880's at Grängesberg in the Bergslagen region, and production now exceeds one million tons annually. Somewhat later, extraction of ore was begun at the enormously rich deposits situated at Kirunaavaara, Malmberget, and elsewhere north of the Arctic Circle. About 15 million tons of ore containing over 60 % iron are now being mined there, the major portion of which is exported. Iron ore accounts for more than 10 % of Sweden's total export trade today.

Iron and steel

Although the iron and steel industry is not regarded as a chemical industry, the production of pig iron and steel ingots is based on purely chemical processes. Fuels constitute a most important cost factor in this industry, as in many branches of the chemical industry. What was once an advantage, as long as charcoal was the only fuel, became a drawback when other countries changed over to coke. Sweden nowadays accounts for only 1 % of world steel production, but is probably the only nation in the world, possessing little or no coal resources, which has been able not only to maintain her steel industry but also to expand it considerably.

Important factors in making such an achievement possible were the leading part played by the Swedish steel industry in seeking ways to raise fuel productivity, and its pioneering work in other aspects of technical development. For example, the method of charging the blast furnace with sintered ore instead of lump ore was very significant. As early as 1910, electric furnaces were put into use in which charcoal and coke were utilized only in the chemical reduction of the ore. Sweden's important water power resources will be discussed later, but it should be noted that sharply increasing demands for electric energy make it rather unlikely that further development of electric furnaces will be profitable, except when periodic sur-

pluses of power at cheap rates can be utilized. On the other hand, electric smelting of steel which is not so dependent on low electricity prices is a large and increasingly important consumer of power.

What is particularly noteworthy regarding the manufacture of high-grade steel in this country is the fact that it is based on purer ore than that used by industry abroad. Know-how in steel manufacturing passed on by generations of Swedish steelworkers is another advantage.

The high price of charcoal has prompted the steel industry to seek to replace charcoal pig iron with sponge iron produced by reducing the ore without smelting. The industry has now managed to carry out the reduction with gases regenerated from coke and still retain a low percentage of sulphur and phosphorus in the iron.

Despite the high tariff walls now common abroad the manufacturers of high-grade steel — such as Sandviken, Uddeholm, Fagersta, Hellefors, and Hofors — have been able to place a large share of their output of finished steel products in foreign markets. Ordinary grades of steel made from ores containing a high proportion of phosphorus are produced exclusively for domestic markets, and during recent years there has been a sharp rise in production, accompanied by increased demand and lowered imports.

At Oxelösund, export harbor for phosphorus-rich ores from Bergslagen, there has long been a plant producing pig iron with coke from its own ovens. Another important company, Domnarvets Järnverk, located near the Grängesberg deposits, has in recent years become one of Europe's most efficient steel producers. It utilizes a combination of the basic Bessemer process and electric steel furnaces, and has the lowest fuel consumption in the world. During World War II a large pig iron plant was built at Lulea which mainly uses the phosphorus-rich ores from the far north of Sweden. Recently, it was expanded to include both a basic Bessemer plant and a rolling mill. In contrast to the rest of the steel industry, the plant is

owned by the government, which has appropriated about 300 million *kronor* altogether for the purpose. At the Domnarvet and Lulea steel mills large quantities of basic slag are obtained as by-products.

Other ores and metals

The Falu mine, so important in its day, now produces mainly iron pyrites. In central Sweden copper concentrate is obtained only as a by-product. Significant amounts of zinc ore and some lead and silver ore, on the other hand, are extracted for export. Part of the nation's wolfram and manganese requirements are also satisfied here.

After the first world war, systematic search for ore resulted in the discovery of rather valuable sulphide ore deposits between the 64th and 66th parallels. Ores in this region, known as the Skellefte field, are in general covered by a thick moraine, and it was only due to the electric prospecting methods, which had just come into use, that they could be located. The first great discoveries were made at Boliden, which later became the name of the company that today mines the entire region and owns the majority of the deposits. The Boliden ores contain a great many elements such as precious metals, copper, iron pyrites, and arsenic. The gold content of the ore in some veins was very high, and for a few years gold output at Boliden accounted for 1 % of world production. Other mines in the Skellefte field supply concentrates of copper, lead, zinc, and iron pyrites. It may be interesting to note that the small Varutrask mine supplies minerals containing lithium, cesium, and rubidium. In every step of the process from concentrating to smelting and refining the ores so many new and difficult problems have arisen that extensive research and experimentation had to be continually carried out.

At the coast a large smelter has been built where ore and concentrates from the mines and charging material purchased elsewhere can be treated. Its production of copper corresponds

10

to about 40 % of domestic consumption, and its output of lead is expected to meet national demands in the near future. Large quantities of arsenic and selenium are shipped abroad. Zinc concentrate is produced entirely for foreign markets, since there are no refineries in the country at present. During the war the company also extracted metallic nickel, and andalusite was mined and replaced bauxite as the raw material for domestic aluminium manufacture. The production of iron pyrite concentrate will be discussed in the section on the chemical industry.

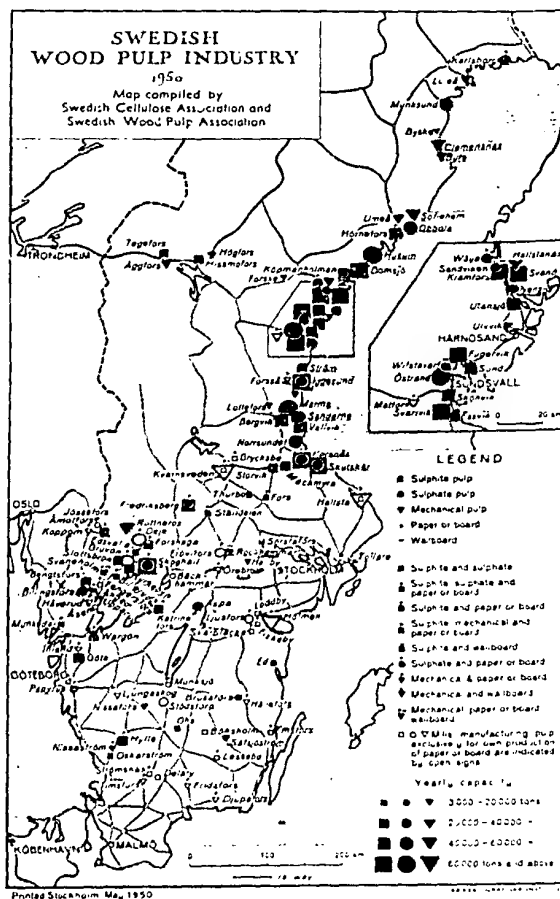
Forest products

Norrland, Dalarna, and Värmland contain only 25 % of the population of Sweden but over 70 % of the total area and close to 75 % of the wooded area. Timber in these regions is floated down from the forests in numerous rivers and streams. More than 250 million *kronor* have been spent over the years in developing the log-driving streams which can be compared to the fine network of the vascular system in the human body. Without these advantages the forest products industry would never have been able to achieve its dominant position among the nation's exporters. Today the industry accounts for more than 40 % of all exports, in 1954 not less than 55 %.

Sawmills and pulp mills are generally situated where the rivers flow into the sea, but large numbers of logs are floated farther down along the coast, especially from the rivers in the far north to the Härnösand and Sundsvall districts and even further south.

Utilization of the forests in northern Sweden first began a hundred years ago, at the time that England removed the duties on sawn wood. A very large number of sawmills were constructed, and huge virgin forests were felled and partly ravaged. The climax was reached just before the turn of the century when timber exports exceeded one million standards yearly. Today, timber supply limits exports to 700,000 standards, a

11



12

similar amount being consumed within the nation. Only a small part of domestic needs is filled by the sawmills in the north.

Most of the pulp mills still in operation date back to the end of the last century. Productive capacity has risen sharply since then and the mills, especially those producing sulphite pulp, have now reached a capacity that will probably not increase significantly. The supply of spruce is expected to diminish in favour of pine, the second most important coniferous tree in Sweden.

Chemical pulp mills and sawmills are the two most important consumers of wood. Together they take more than 90 % of the raw materials used by the forest industries, while the remainder goes to the mechanical pulp and wallboard industries.

Including wood consumed as fuel (and charcoal) the present forest cuttings correspond approximately to the annual growth. A great deal of labor and expense is being spent on conservation and reforestation. Careful cutting and thinning of young stands, draining of marshes and bogs, seeding, and replanting have taken place on a wide scale. Experimentation in tree varieties is going on constantly, a field in which Sweden has long been a pioneer. Because of climatic conditions, the growth per acre will remain lower in Sweden than in warmer countries. Even in middle Sweden growth is often twice as rapid as in the far northern part of the country. Generally it takes three to four times as long for a forest to mature in Sweden than, for example, it does in the yellow pine regions of the United States. A compensating factor of considerable value is the high quality of Swedish wood.

Due to the comparative shortage of raw materials it will be quite difficult to break the 1937 record of 2.8 million tons of chemical pulp produced and the 2.2 million tons exported. In 1951, 1.7 million tons were exported, a figure that should be regarded as high, since increasing quantities of chemical pulp are consumed by the domestic paper industry, which in turn ships a large portion of its output abroad. In compensation for

the decline in volume the pulp industry has gradually shifted over to more highly processed pulp. Between 1937 and 1951, exports of bleached sulphite pulp rose from 390,000 to 560,000 tons (380,000 tons of which were dissolving pulp). Exports of bleached sulphite pulp went up from 90,000 tons to 250,000 tons. Exports of unbleached sulphite fell from 910,000 to 400,000 tons, and unbleached sulphate from 810,000 to 420,000 tons. This trend toward quality manufacture can be expected to continue. It has brought about an increasing demand for chlorine and sodium hydroxide and of late, even for sodium chlorate used in chlorine dioxide bleaching.

Fuels and basic organic chemicals

There are some coal deposits around Höganäs in the southernmost part of Sweden. During some of the war years, coal was mined at an annual rate of 600,000 tons, corresponding to more than 10 % of peacetime consumption. Today, production is only one-half of the wartime peak. Unfortunately domestic coal has a considerably lower fuel value than ordinary imported coal, because of its high ash and water content. It is also unsuitable for the production of coke. Under normal conditions coal mining would not be profitable if fireclay were not obtained at the same time.

Vast deposits of shale are found, but the oil content is fairly low - 4 1/2 % at Kvarntorp. The Government built a large distilling plant there during the war for the extraction of liquid fuel. It is interesting to note that part of the shale is distilled in the earth, *in situ*, through electrical heating. Products obtained consist mostly of benzene, fuel oil, liquified butane and propane, and sulphur of high purity, about 25,000 tons annually. Surplus gas and steam are used in electric power generation.

The vast peat resources of this country are utilized only on a small scale, but a government-owned company is conducting extensive research on methods of converting the peat into fuel.

14

The greatest problem is to dry the peat, which contains only 10 % solid matter.

Almost 70 % of forest cuttings during the last war were for fuel. About 20 % went to the production of charcoal which was used not only by the steel industry but also, like firewood, by automobiles equipped with apparatus for generation of producer gas. A flourishing charcoal industry sprang up, and large quantities of essential by-products were obtained. Only 30 % of felled timber is set aside today for fuel and the rest is used by the forest industries. Charcoal manufacturing, now again based mainly on the ancient method of stacking and covering the wood for charring right in the forest. No by-products are obtained, therefore, but the quantities transported from the forests are instead reduced to a third. A unique position is held, however, by a plant at Perstorp where beech is charred in kilns and where acetic acid, methanol, and other products are obtained and processed further.

The old dream of basing a chemical industry on the enormous quantities of lignin obtained in cellulose manufacturing has not yet been realized despite much research on the problem. The small percentage of fermentable sugars in sulphite waste liquor is utilized, however, on a wide scale in the production of sulphite alcohol (about 60,000 tons annually). One fourth of this is used in chemical manufacture, and much of the remainder for such purposes as motor fuel.

Other cellulose by-products are methanol, turpentine, and above all liquid rosin. Each year, 25,000 tons are converted from liquid rosin through vacuum distillation to tall oil, which now completely replaces soybean oil in making soft soap, abietic acid, and pitch. There are plans to ferment the waste liquor obtained in prehydrolyzing pine to obtain butanol and acetone. Spruce bark and oak have long furnished tanning materials and furfural, which are mainly for export.

The fact that Sweden must necessarily import almost all her fuel should not prevent the important manufacturing of basic organic chemicals on the basis of distillation of fuel. Of

the more than three million tons of coke consumed annually, less than one-fourth comes from domestic gas and coke works. Close to 3,000 tons of benzene and smaller quantities of toluene and crude naphthalene are obtained annually as by-products from these works. The chemical industry would have secured a wider and better basis for its operations if the entire coke supply was produced in this country, but this is hardly profitable.

Greater hope is held out for the petroleum industry. National consumption of mineral oil products has risen to five million tons, and domestic refineries now meet a considerable part of total demand. A refinery in Gothenburg has recently increased its capacity beyond one million tons of crude oil, and a refinery in Nynäshamn has an output of half a million tons.

In conjunction with this refining activity it is possible to manufacture basic industrial chemicals such as alcohols, acetone, benzene, toluene, and phenol, but domestic consumption of most of these is probably not yet high enough for the production of such petrochemicals to be profitable. Sweden has no basic chemical industry for the manufacture of purely synthetic organic products from coke or gaseous hydrocarbons.

Synthetic manufacture of ammonia from coke, however, was begun during the last war at Köping for the production of nitrogenous fertilizers. Still in the planning stage is the construction of a large plant for the manufacture of ammonia and nitrogenous fertilizers at Kvarntorp, which will utilize surplus gas and steam from the government-owned shale oil plant. Most domestic nitrogenous fertilizers come from the electrochemical industry. Before this industry is discussed, it might be interesting to survey the water power resources and their utilization.

Water power

The water-power resources are mainly located in the regions where timber is floated, and more than half of the potential water power is north of the 64th parallel. Waterfalls are generally

16

much lower than in Norway and Switzerland. Almost all the rivers and streams flow through large lakes, and the flows are frequently regulated by dams in accordance with the variations in power consumption. Practically all power stations are now linked together so that a surplus of energy in one region is available for use in another that may be experiencing a shortage. The end result of this planning has been a fairly adequate regulation of the water supply over the course of a year and even over longer periods, but there are still occasions when protracted dry spells make it necessary to cut off power deliveries, particularly to the electrochemical industry. In exchange for contracts permitting such power cut-offs the industry enjoys reduced rates.

Production of hydroelectric energy during the past ten years has doubled and is now about 21 billion kWh annually, or two percent of world production. (Sweden has only 0.3 % of the world's population.) Based on present-day technical achievement, potential water power is estimated at 60 to 70 billion kWh annually. The major part of the yet undeveloped water power resources is in the sparsely populated northern regions. North of the Arctic Circle a power station recently has been completed with a planned annual production of two billion kWh, and the power is transmitted 600 miles southward. Power losses through long-distance transmission and the cost of transmission lines have not been small, but they have been considerably reduced as a result of the tremendous technical progress achieved in this field. For the first time in the world a long-distance power line transmits a voltage as high as 380,000 volts.

Technical advances in power transmission have been accompanied by a revision in ideas concerning the location of power-consuming industries. Formerly it was necessary to locate them near waterfalls, but today greater weight is placed upon other factors, such as cheap transportation of raw materials and finished products.

Electrochemical industry

In contrast to many other countries Sweden possesses the prerequisites for a chemical industry based on electric power. Norway on the other hand has considerably lower power costs than Sweden, with the result that her electrochemical industry is much larger, and consumes four times as much power. It is less diversified and is concerned mainly with the production of ammonia, ferroalloys, and aluminum. Most of its output is shipped abroad.

The electrochemical industry began in many countries around 1890's, and Sweden was in the foreground of its development. Five companies are now engaged in the manufacture of chlorine and alkali, and are all owned by the cellulose industry, the largest consumer of these products. Chlorine production amounts to 75,000 tons, or about 2 1/2 % of world production. Output of alkalis (sodium hydroxide, and to a certain extent potassium hydroxide) is proportionate to the volume of chlorine production. Sweden does not manufacture soda ash but produces sodium hydroxide from common salt which, like potash salts, must be imported. This has not prevented, however, the expansion of the domestic chlorine-alkali industry, which is located close to the consumers and mostly delivers its products in liquid form. Drillings to great depths in the southernmost part of the country have revealed considerable salt beds. They have not been developed because only two-thirds of the deposits consist of common salt, and most of the remainder is calcium chloride.

The manufacture of chlorates and perchlorates began at a very early date, and especially potassium chlorate is sold in large quantities to foreign subsidiaries of the match industry. The production of phosphorus covers only a small part of national requirements. Practically the entire demand for phosphoric acid is met domestically by manufacturing phosphorus electrochemically, and by treating of crude phosphate with

18

sulphuric acid. Sufficient quantities of hydrogen peroxide are also produced. Electric power consumed in manufacturing these chemicals is over 400 million kWh yearly.

The manufacture of calcium carbide was started as early as the end of the nineteenth century. Coke necessarily is imported, but domestic sources yield the other raw materials, that is electric energy and limestone. Carbide has three major uses: in the preparation of acetylene for welding, as a raw material for calcium cyanamide, and more and more as a raw material in the manufacture of organic chemicals.

The availability of fairly cheap electric power encourages the manufacture of synthetic ammonia. Profit is dependent for the most part on the cost of manufacturing hydrogen. The nitrogen plant at Köping produces hydrogen by passing steam through coke. An ammonia plant at Ljungaverk has manufactured hydrogen electrolytically since 1928. Both plants make nitric acid out of part of the ammonia. Nitric acid and ammonia jointly produce ammonium nitrate which in turn yields fertilizers. Some ammonia, including that obtained as a by-product of gas and shale-oil plants, is converted together with sulphuric acid into ammonium sulphate, but this fertilizer is less important in Sweden than in most other countries. Total capacity for nitrogenous fertilizer production equals about half the demand. Imports consist mainly of Norwegian calcium nitrate. Electric power consumption for carbide and nitrogen products is approximately 500 million kWh annually.

In electric furnaces similar to those used in carbide production, considerable amounts of ferroalloys are manufactured for the steel industry and foreign markets, and power consumption exceeds 500 million kWh annually. Aluminum production, which during the war was based in part on raw material from the Skellefte field but depends in peacetime on imported bauxite, has risen to 12,000 tons, and power consumption averages 250 million kWh annually.

Sulphur products

Sweden annually consumes about 390,000 tons of sulphur, which comes mainly from the mining of pyrites in the Skellefte field, from the Falu mines, and from the production of elementary sulphur in shale distillation. The two great consumers are the sulphuric acid and sulphite cellulose industries. A large quantity is also used in manufacturing carbon disulphide for the rayon industry. The largest user of sulphuric acid is the superphosphate industry with a productive capacity exceeding 500,000 tons, equal to the large domestic demand for this fertilizer. In addition, sulphuric acid is widely used by such industries as steel, rayon, and explosives, and above all in the manufacture of a number of chemicals such as aluminum sulphate, sodium sulphate, hydrochloric acid, calcium chloride, sodium phosphate, and dicalcium phosphate. A mixture of sulphuric acid and hydrochloric acid, called AIV-acid, is used for ensiling green fodder. Aluminum sulphate has long been an important export product. The demands for sodium sulphate in the sulphate cellulose industry, and for calcium chloride, which is used for dust-binding on gravel roads, greatly exceed domestic production so that 90,000 tons of each chemical are imported yearly. Copper is extracted from iron pyrites through smelting in two plants.

Organic chemicals

The manufacture of organic chemicals is based mainly on carbide and chlorine produced electrochemically, and on alcohol, which is produced in large quantities in sulphite cellulose plants. Some methanol is obtained as a by-product in making charcoal and sulphite and sulphate cellulose, but most of the supply is obtained from abroad. Gas and coke works meet benzene requirements fairly well, but the demands for toluene, phenol, cresol, and naphthalene are met mainly by imports. In certain emergency situations, the dependence on imported raw materials can be very unfortunate. Furthermore, from a

20

purely economic point of view it is basically no more impossible in Sweden than in other countries to base an organic chemical industry on such foreign raw materials as can normally be obtained at reasonable prices. Since low costs are attainable only if the home market can absorb the output of fairly large plants, it is natural that the big industrial nations have led the enormous development of the organic chemical industry during the last few decades. Switzerland has certainly shown that it was possible even for a small country to achieve large-scale production in the early stages of an expanding chemical industry, but high duties generally imposed by the large industrial nations to protect their own markets make it rather difficult to repeat such an achievement. The organic chemical industry which came into existence in Sweden just before the second world war had to contend not only with high tariffs and even total import prohibitions abroad but also with the disadvantage of weak protection from foreign competition in the home market. Should steps be taken to prevent foreign dumping and should domestic consumption rise, Swedish production of several organic chemicals is likely to be initiated and expanded.

Much interest is attached to the field of high polymers and related auxiliary materials such as solvents and plasticizers. In plastics, the manufacture of molding powder and resin from imported phenol and cresol was begun around 1920 at Perstorp. Molding powder, gums, and glue are now produced in this country also from melamine and urea. The nation's requirements for melamine are met with calcium cyanamide and dicyan diamide obtained from carbide. Urea is also manufactured domestically from ammonia and carbon dioxide. Formaldehyde, used in making the plastics just mentioned, is produced mainly from imported methanol, and a considerable amount of formaldehyde in aqueous solution is exported. In the field of thermoplastics Sweden has a productive capacity of 3,500 tons of polyvinyl chloride from carbide and chlorine, which covers approximately the needs of the country. Imports

and exports of polyvinyl chloride, however, also occur. Some methacrylate is produced domestically from acetone, hydrocyanic acid, and methanol, but the greatest source are the imports of the monomer product. Polystyrene is manufactured from imported monomer styrene.

The demand for alkydes for the paint and varnish industry is met primarily by domestic manufacturers who also export some quantities. The most important raw material is phthalic anhydride, manufactured from imported naphthalene. Large amounts of this anhydride are also used in making plasticizers for the plastics industry together with butanol and octanol produced from sulphite alcohol. A number of other organic products are produced from sulphite alcohol such as glycols, acetic acid, and esters of this acid. Manufacturing of acetone direct from alcohol has recently begun. Trichlorethylene and other chlorinated hydrocarbons are manufactured from carbide and chlorine.

Various kinds of soluble cellulose ethers which are becoming increasingly important are manufactured by three cellulose companies from cellulose, alcohol, chlorine, and alkali. Cellulose is also the basis of a significant production of nitrocellulose used by the explosives and varnish industries, and of rayon staple, rayon yarn, and other viscose products. Domestic manufacture of cellulose acetate or ethyl cellulose has not been undertaken, which is largely due to the limitations of the market. Similarly, there is no full-scale production of synthetic fibres.

Manufacturing of detergents and allied products is developing rapidly. Domestic raw materials are fatty alcohols and ethylene oxide, but imported alkylated aromatic hydrocarbons and similar materials are also used.

The organic chemical field also includes the explosives industry founded by Alfred Nobel. The rapid growth of this industry has been encouraged greatly by the expansion in mining, but exports of military explosives are also important. The manufacture of TNT and other explosives led Bofors Nobelkrut to initiate production of chemicals based on benzene.

22

toluene, and phenol for civilian use. It now produces a number of important aromatic intermediates and pharmaceuticals, some of which are mainly exported. Several other companies that primarily manufacture heavy chemicals also produce certain fine chemicals such as pesticides.

Drugs

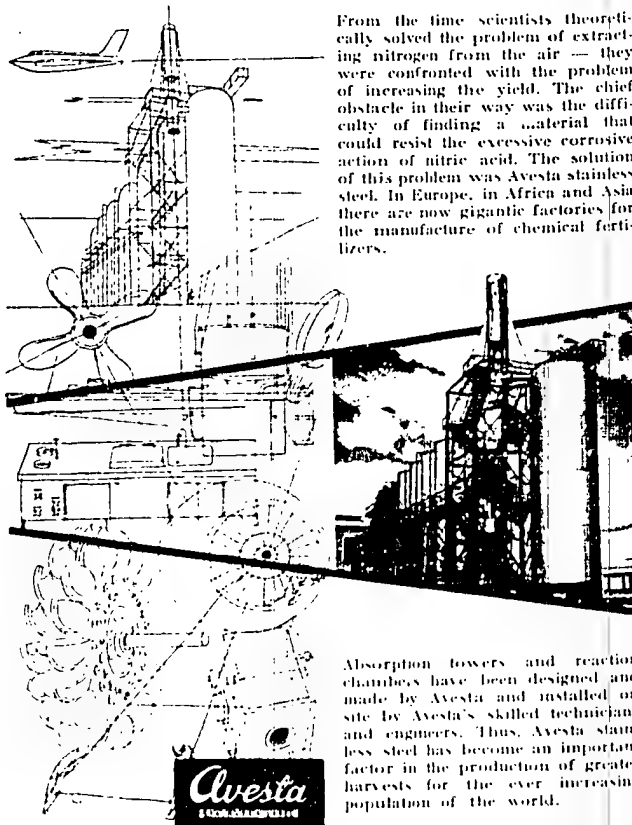
The pharmaceutical industry once engaged primarily in the compounding and packaging of prepared drugs is now a sizable chemical industry. Such important antibiotics as penicillin and streptomycin are manufactured. Intensive microbiological research has been carried on for many years, especially by the brewing industry. In other fields the pharmaceutical industry receives its principal support from medical and biochemical research, in which Sweden occupies a leading position despite her relatively limited resources. Among the new pharmaceuticals developed in close cooperation with biochemical and medical research workers one should mention dextran (Macrodex), xylokain, and PAS. For several new products including antibiotics the industry has managed to secure a rather satisfactory export market.

ADVERTISERS SECTION

Index of Advertisers:

Avesta Jernverks Aktiebolag	25
Bofors Nobelcent AB	26
Elektrokemiska Aktiebolaget	27
Grycksbo Pappersbruk A.B.	28
Henkel-Helios AB	29
Kabi A/B	30
Linfabrikernas Försäljnings Aktiebolag	32
Mo och Domsjö Aktiebolag	33
Pharmacia	34
Reymersholms Gamla Industri Aktiebolag	35
Rånäs Bruks AB	36
Sandvikens Jernverks Aktiebolag	37
Separator Aktiebolaget	38
Skånska Ättikfabriken AB	39
Stockholms Superfosfat Fabriks AB	40
Stora Kopparbergs Bergslags Aktiebolag	41
Svenska Oljeslageri Aktiebolaget	42
Svenska Bayon Aktiebolaget	43
Swedish Cement Sales Corporation	44
Trelleborgs Gummifabriks Aktiebolag	45
Uddeholms Aktiebolag	46
Viskafors	47

Chemical equipment **FERTILIZER PLANTS**

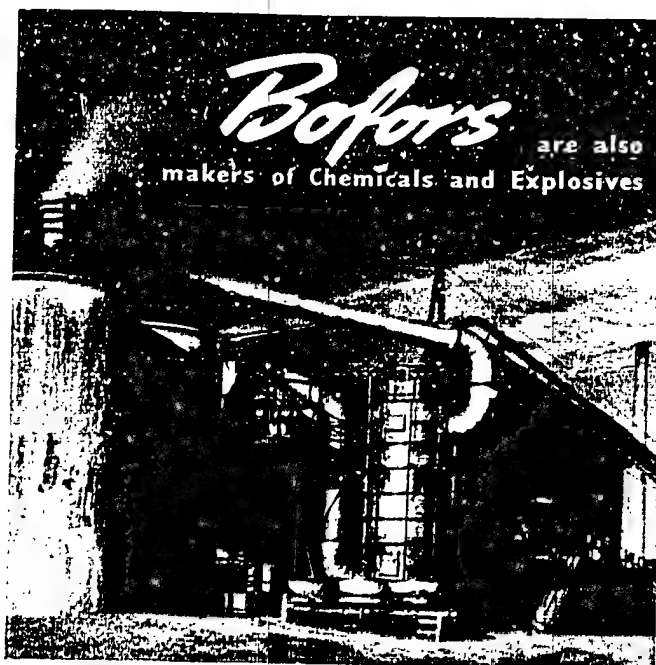


From the time scientists theoretically solved the problem of extracting nitrogen from the air — they were confronted with the problem of increasing the yield. The chief obstacle in their way was the difficulty of finding a material that could resist the excessive corrosive action of nitric acid. The solution of this problem was Avesta stainless steel. In Europe, in Africa and Asia there are now gigantic factories for the manufacture of chemical fertilizers.

Absorption towers and reaction chambers have been designed and made by Avesta and installed on site by Avesta's skilled technicians and engineers. Thus, Avesta stainless steel has become an important factor in the production of greater harvests for the ever increasing population of the world.

AVESTA JERNVERKS AKTIEBOLAG - AVESTA - SWEDEN

26



BOFORS NOBELKRUT, the Chemical Works of the Bofors Company, makes a number of Chemicals and Explosives both for military and civil purposes. A complete list of our manufactures cannot be given here but if you are looking for any of the articles listed below or something similar we shall be very glad to have your detailed inquiry.

Explosives - Raw Materials for Lacquer Manufacture - Intermediates and Finished Products for the Pharmaceutical Industry and Trade

AB BOFORS



NOBELKRUT

BOFORS — SWEDEN

Respected Members of Congress,

You will, in all probability, recognize the trade-mark below used by us for our chemically pure alkalis which have become famous throughout the world because of their highgrade purity and which are steadily bringing us new customers.

It was on the initiative of, i.e., our celebrated compatriot Alfred Nobel that the Elektrokemiska Aktiebolaget was founded in 1895 with the object of producing Potassium and Sodium Hydroxide from potassium and sodium chlorides by the electrolytic process. Along with these products, there have grown up a wide range of various manufactures, a great many of which are also exported, such as, for instance, Soda Ashes, Metasilicate, Hydrogen Peroxide, Sodium Perborate, Iron Perchloride, Ferrous Chloride and Hydrochloric Acid.

About a year ago we also started the manufacture of Potassium Ethyl Xanthate to be used for flotation purposes, both for the home and export markets. This article is produced by causing potassium hydroxide, carbon bisulphide and ethyl alcohol to react together. It is obtained in the form of dry powder. In many countries, the Merck iodine method is used when analyzing the xanthate. This method, however, only indicates the total sulphur content which is afterwards converted into xanthate. Normally, Potassium Ethyl Xanthate contains a few per cent of thio-sulphate and often, as non-desirable impurities, thiocarbonate and sulphides, too. From this it is evident that the $\text{KS.CS.OC}_2\text{H}_5$ content resulting from the iodine method is too high and quite misleading. We, however, guarantee a content of 93 % $\text{KS.CS.OC}_2\text{H}_5$ according to the potentiometrical method and a material entirely free from the above mentioned impurities, that is yet another worthy EKA product.

ELEKTROKEMISKA AKTIEBOLAGET

Bohus - Sweden

28

Munktells Swedish Filter Papers
for 125 years and still considered the best in the world
and
NOW FOR CHROMATOGRAPHY!



Grycksbo Pappersbruk is manufacturing paper for chromatographic use, the quality and character of which is guaranteed by the experiences of over a century in the production of the well-known Munktells filter papers.

Only special papers of the highest quality are suitable for paper chromatography and paper electrophoresis that means Munktells chromatographic papers.

At a new development, Grycksbo Pappersbruk has introduced the manufacture of paper columns for preparative chromatography (Arkiv for Kemi, 5, No. 14, p. 173 1953). The columns are simple to handle, and 0.1 - 2 grams of substance can be separated in each experiment. The resolution is essentially the same as in a paper strip experiment.

For further information write

GRYCKSBO PAPPERBRUK A.B.
Grycksbo, Sweden.

29

AB HENKEL-HELIOS

STOCKHOLM

MAIL: STOCKHOLM 32, SWEDEN
TELEPHONE: STOCKHOLM 19 03 60
TELEGRAMS (Teleprint): PERSIL STOCKHOLM, SWEDEN

**A SUBSIDIARY OF KOOPERATIVA FÖRBUNDET
(THE SWEDISH CO-OPERATIVE UNION)**

MANUFACTURES: BUYS:

SOAP POWDER (Persil)	FATS
DETERGENTS (Mimoso, Flink)	SYNTHETIC DETERGENTS
AND INDUSTRIAL CLEANERS	PHOSPHATES AND ALKALIES

DIRECTOR: RUDOLF MOLIN
WORKS MANAGER: KARL-AXEL KARLBERG
CHIEF CHEMIST: MARTIN HELLSTEN
PURCHASING MANAGER: EVERT WALLÉUS

A Short Presentation
of
A/B KABI
Biochemical Industry

Kabi can be considered the only firm in Sweden directly specialized in the biochemical field. Financially the firm is owned by the firm A B Stockholms Bryggerier, the biggest brewery concern in Sweden.

It was formed by the holding company as a result of early research activities in brewing and related chemistry, and thus originally developed into an organization for the commercial exploitation of brewery research as far as nonbrewery products were concerned.

So for instance, ever since 1933 Kabi is running the biggest Swedish plant for malt extracts, both enzymatic and non enzymatic. These products find use primarily in the baking and other foodstuff industries and as enzymatic desizer in textile mills.

Parallelly hereto a variety of products based on starch have been developed and also a number of different enzyme preparations for use as industrial aids.

A pharmaceutical department was early set up to exploit surplus of brewer's yeast for vitamin preparations and the development in this field soon led to extensive research in the whole vitamin field. A full series of prepa-

rations basing on natural sources was the result hereof.

Along with this development the research activities of Kabi were more and more concentrated to the biochemical field proper and in the later years primarily on fermentation processes. The last 10 years research and interest has centred on antibiotics.

As a result Kabi already 1945 was able to send the first Swedish penicillin for clinical testing in Swedish hospitals. Soon thereafter the decision was taken to erect a penicillin plant in Stockholm estimated to meet future domestic needs. The plant, operating at full scale early 1948, has had to be extended several times since in order to keep pace with heavily increasing demands both for domestic use and for exportation.



View into the Sterile Techniques Department.

Further facilities for fermentation of antibiotics and related products have also been put up in Strängnäs some 50 miles off Stockholm. This plant, the total capacity of which equals that of the Stockholm plant, it is present used for streptomycin production. The output hereof is several times bigger than the Swedish consumption and the major part is therefore exported. The Strängnäs plant is equipped so as to take up also other fermentation products at short notice, for instance penicillin or other antibiotics, Vitamin B₁₂, etc.

In connection with this development towards the pharmaceutical field it should be mentioned also that during the war Kabi worked out a method for the production of sterile dry blood plasma, and big quantities hereof were produced in collaboration with the military authorities of the three Scandinavian countries. As a result the interest of the company was focused on blood fractionating and a plant unit for the production of such preparations has been installed. Here



Part of the Fermentation Department.

globuline and albumine fractions for transfusion purposes and other related preparations are being produced and studied.



STOCKHOLM — SWEDEN



Sandvik's Glue Factories established in 1890, situated near the Traneberg Bridge in Stockholm. Number of hands employed about 150.

Swedish Quality is a motto perfectly suited to the products from the Swedish Glue Factories. Sandvik and Stidsvig — two of the most modern and biggest European factories in their field — are steadily making new advances thanks to intense research in their own laboratories. The products, above all our glues, are based on many years experience and scientific laboratory research. Our list of products includes

1. **Bone and Hide Glues** for furniture, carpentry, paper mills, book binding, grinding material, matches, painting etc.
2. **Synthetic Resin Glues** for furniture, radio boxes, aeroplanes, doors, boat building, sporting articles etc.
3. **Washing Composition** for cleaning of oil painted surfaces etc.
4. **Bone and Meat Meal** for feeding purposes etc.
5. **Hardening Agents** for machine shops etc.
6. **Bone Grease and Animal Oils** for candles, soap, laundries, lubricating etc.
7. **Foams** for fire extinction.

Stidsvig's Glue Factories established in 1897, situated in the northern part of Skåne not far from Helsingborg. Number of hands employed about 130.



The products above are sold by

LIMFABRIKERNAS FÖRSÄLNINGSS AKTIEBOLAG

(The Sales Company of the Glue Factories, Ltd)

Stockholm 12


Helsingborg

333

MO OCH DOMSJÖ AKTIEBOLAG CHEMICAL INDUSTRIES

ÖRNSKÖLDSVIK

Sales office:
Strandvägen 1, Stockholm,
tel. 67 00 40



From our manufacturing program:

MoDo

Alcohols Methanol n-Butanol Octanol	Acids Acetic acid
Glycols Ethylene glycol (glycol) Diethylene glycol (diglycol) Polyethylene glycols	Amines Triethanolamine
Glycol ethers Ethylglycol (ethylene glycol monoethyl ether) Ethyl diglycol (diethylene glycol monoethyl ether) Ethyl polyglycols	Chlorinated products Ethylene dichloride
Esters n-Butyl acetate (88—92 %) Ethylglycol acetate	Turpentine products Turpentine (turpentine oil)
	Products from liquid rosin Tall fatty acids Tall rosin Tall pitch
	Cellulose ethers (water-soluble)
	Inorganic products Sodium hydroxide, tech. (caustic soda)

3

34

The most modern pharmaceutical industry in Sweden



Pharmacia's new factories in Uppsala

PHARMACIA — UPPSALA — SWEDEN

MANUFACTURERS OF PHARMACEUTICAL AND CHEMICAL PRODUCTS
ORIGINAL PRODUCER OF THE WORLD RENOWNED PLASMA EXPANDER DEXTRAN

REYMERSHOLMS
GAMLA INDUSTRI AKTIEBOLAG

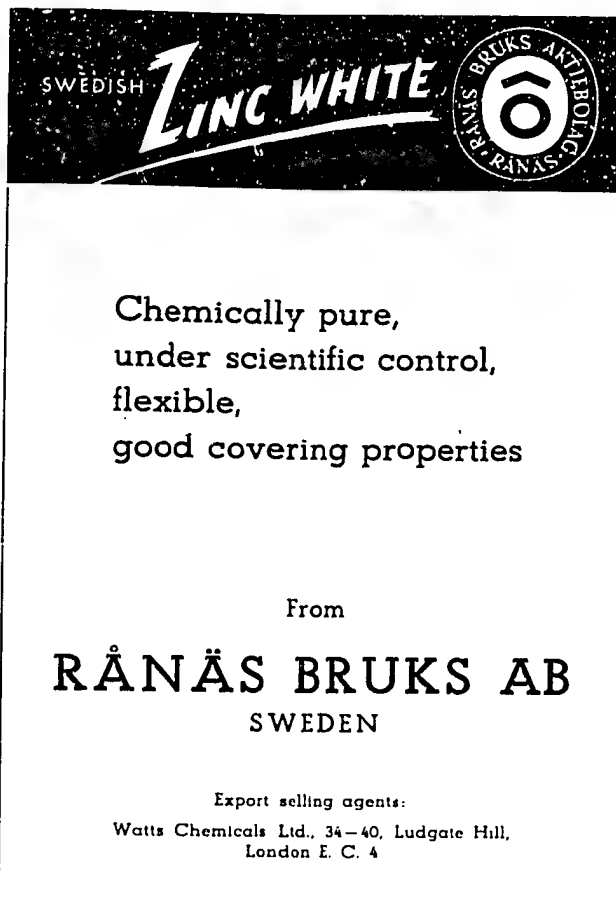


*Chemical Works
at Hälsingborg and Oskarshamn*

P r o d u c e r s a n d E x p o r t e r s o f
Sulphuric Acid, chem. pure, conc. and fuming,
Chlorosulphonic Acid, Sulphate of Alumina,
Potash Alum, Sodium Phosphates, Di-, Tri-,
Mono-, Meta-, Pyro-, Poly-, Refined Copper in
ingots.

H Ä L S I N G B O R G — S W E D E N
Telegrams: Reymersholms, Hälsingborg

36



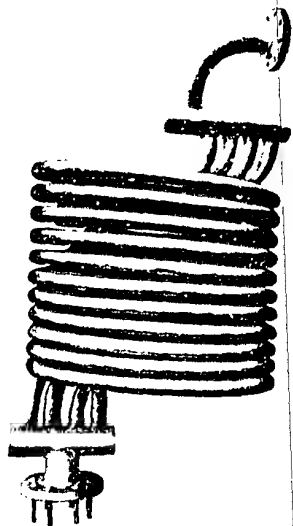
SWEDISH **ZINC WHITE**

Chemically pure,
under scientific control,
flexible,
good covering properties

From
RÅNÄS BRUKS AB
SWEDEN

Export selling agents:
Watts Chemicals Ltd., 34-40, Ludgate Hill,
London E. C. 4

High grade steels *for the Chemical Industry*



Stainless steels
Acid and heat resisting
steels
Low and medium alloyed
steels
Straight carbon steels

Seamless tubes

Straight tubes and tubu-
lar coils

for instance for
heat exchangers
pipe lines
power boilers
superheater elements
air pre-heaters
pyrometer sheaths



Cold drawn steel wire
Cold rolled steel strip
Conveyor belts
Machine knives

Sandvikens Jernverks Aktiebolag

Founded in 1862 The Sandvik Steel Works Co., Ltd. Employees: about 6,000

Sandviken — Sweden

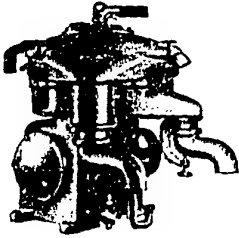
38



**INDUSTRIAL
SEPARATORS**

**PLATE HEAT
EXCHANGERS**

can solve many of *Your* production problems



DE LAVAL Separators can be used for:

1. Continuous separation of two liquids
2. Continuous clarification of liquids
3. Continuous separation of two liquids plus continuous removal of solids

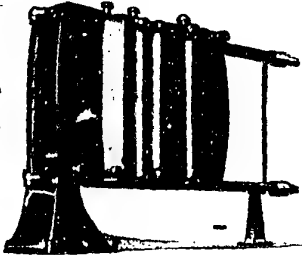
Some of the many different applications of ALFA-LAVAL Plate Heat Exchangers:

Recovery of heat from waste water.

Cooling and heating of different kinds of oil.

Pasteurization of penicillin media.

Heat recovery from blowing down water in steam boilers.



AKTIEBOLAGET SEPARATOR STOCKHOLM

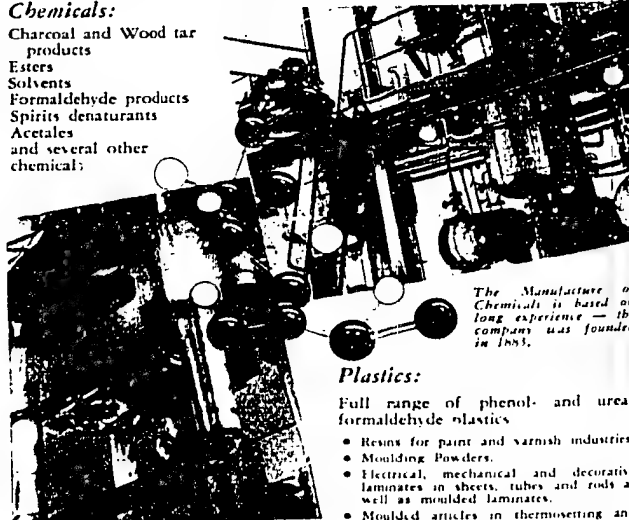
138

Chemicals or Plastics?

- ~~USE~~ PERSTORP!

Chemicals:

Charcoal and Wood tar products
Esters
Solvents
Formaldehyde products
Spirits denaturants
Acetales
and several other chemicals



The Manufacture of Chemicals is based on long experience — the company was founded in 1885.

Plastics:

Full range of phenol- and urea-formaldehyde plastics

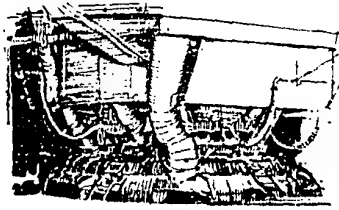
- Resins for paint and varnish industries.
- Moulding Powders.
- Electrical, mechanical and decorative laminates in sheets, tubes and rods as well as moulded laminates.
- Moulded articles in thermosetting and thermoplastic materials.

Special export articles: Sanitary seats, refrigerator door pans, house-hold articles, etc.

Perstorp's Factory for Plastics started in 1917 — still the leading industry of plastics in Scandinavia.

PERSTORP  PRODUCTS

SKÅNSKA ÅTTIKFABRIKEN AB
PERSTORP CABLES: "ÅTTIKFABRIKEN", PERSTORP SWEDEN



*First covered rotating
carbide furnace
in the world.*

Some useful information about Fosfatbolaget

Fosfatbolaget, or to give it its full name Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, was founded in 1871 and is today the most important electrochemical industry in Sweden. It has a share capital of 30 million Swedish crowns and its turnover was 61 millions in 1952. It employs about 1750 people.

Its activities are divided among the following main establishments

The head office

in Stockholm, with the technical and commercial management of the company.

Managing director: Hans Rydin.

Sales manager: Arvid Göransson.

Address: Carlslöfgatan 1. Telephone No. 67 93 80.

Plants:

Ljunga Verk on the river Ljungan about 70 km. west of Sundsvall. Started in 1912, this is now the oldest of the company's plants.

Manager: Gustav Carlsson.

Stockviksverken on the coast, 8 km. south of Sundsvall. The newest of the company's plants, inaugurated in 1944.

Manager: Nils Furst.

Trollhätteverket at Trollhättan falls on the Göta river, 73 km. north-east of Gothenburg. Founded in 1915.

Manager: Thore Rosendahl.

Power Stations:

Ljungavärd, Alby and Ringdalen on the river Ljungan, **Laforsen** on the river Ljusnan. Total output about 60,000 kW.

Limestone Quarries:

Furillen on the isle of Gotland, **Mattmar** in Jämtland.

Farming:

Åske Gård on Lake Mälaren, south of Uppsala. Centre of the practical experiments carried out by the company with fertilizers and farming.

Fosfatbolaget products:

Acetylene
Ammonia
Ammonia Anhydrous
Ammonia Liquid
Ammonium Nitrate Fertilizer (Nitrochalk)
Ammonium Sulphate
Calcium Cyanamide
Carbide of Calcium
Cyclon B (Hydrocyanic)
Divandamide
Ferro Molybdenum
Ferro Tungsten
Herba (Garden Fertilizer)
Hydrochloric Acid
Hydrocyanic
Hydrogen Gas
Karpal (Urea-formaldehyde Compound)
Klotex (Chlorate of soda)
Lamoxone
Magnetic Electrodes
Melamine
Melurit K (Urea Formaldehyde Resin Glue)
Melurit M (Melamine-Lime Formaldehyde Resin Glue)
Mepal (Melamine Formaldehyde Compound)
Mepax (Melamine Formaldehyde Coating Resin)
Nitrate of Ammonia
Nitric Acid
Oxalic
Perchlorate of Ammonia
Perchlorate of Potash
Perchlorate of soda
Perchloric Acid
Perikon (Polyvinyl Chloride)
Phosphorus and Phosphoric Acid
Platinum mandarin
Polyvinyl Chloride
Renatlen (Ray purifying material)
Silicon Metal
Sulphate of soda
Sulphuric Acid
Urea

STOCKHOLMS SUPERFOSFAT FABRIKS AB - Stockholm 5



STORA KOPPARBERG

*Sweden's oldest industrial enterprise, established
in the 13th century.*

RESOURCES

Sulphide ores at the Falun Mine; Iron mines at
Blöthberget, Tuna Hästberg, Vintjärn, Rambäll and
Grängesberg; Forests; Water-falls, Farmlands.

INDUSTRIES

Iron and Steel works at Domnarfvet, Söderfors
and Ålfrarleå; Sawmills at Skutskär and Bysjön.
Pulp Mills at Skutskär; Paper Mill at Kvarnsve-
den; Chemical Works at Falun and Skutskär;
Hydroelectric Power Stations.

STORA KOPPARBERGS BERGSLAGS AKTIEBOLAG - FALUN

42

SOAB

SVENSKA OLJESLAGERI AKTIEBOLAGET
GÖTEBORG 5 - SWEDEN

BASIC RAW MATERIALS

- Linseed, oils and fatty acids
- Naphthalene
- Glycerol, pentaerythritol, glycols
- Phenol, substituted phenols
- Urea
- Formaldehyde
- Different alcohols

PRODUCTS

- Linseed oil, modified oils
- Phthalic anhydride and other organic chemicals
- Alkyd resins
- Phenolic resins
- Urea resins
- Plasticizers
- Unsaturated polyester resins
- Surface active agents and detergents

CONSUMERS

- Paint and varnish industry
- Plastics industry
- Linoleum industry
- Textile industry
- Households
- Pharmaceutical industry

Svenska Rayon Aktiebolaget

ALVENÄS, VÄLBERG, NEAR KARLSTAD, SWEDEN

PRODUCERS OF

Rayon staple fibre
Rayon filament yarn and
Rayon tyre cord yarn



SWEDISH CEMENT



The Cement consumption in Sweden is about 550 lbs. (250 kilos) a head — a considerable consumption even from an international point of view. About 85 % of this quantity is supplied by factories connected with our sales organization and sold under the common brand "Blue-Island-Cement" — the guarantee-mark for premium quality Cement.

The location of the factories is shown on the map to the left.

The oldest of these factories was founded in 1872, the latest in 1951. All the factories have a very modern set-up and are efficiently managed. In addition to the home market sales, our export to foreign countries is of a rather important scale.

The Swedish Cement Sales Corporation Malmö

Associated factories are:

1. Skånska Cementaktiefbolaget, Länshamn
2. Ölands Cement Aktiefbolag, Degerhamn
3. Skånska Cementaktiefbolaget, Hällekis.
4. Sjöte Cement och Kalk AB, Sjöte.
5. Skånska Cementaktiefbolaget, Köpang.
6. Skånska Cementaktiefbolaget, Stora Ytå.

TRELLEBORG

manufactures rubber
linings of hard or
soft rubber to resist
chemical action and
mechanical abrasion

•

Our engineers will be glad
to solve your problems



TRELLEBORGS GUMMIFABRIKS AKTIEBOLAG - TRELLEBORG
Stockholm - Göteborg - Malmö - Jönköping - Örebro - Sundsvall

46

UDDEHOLMS

*chemical factories
at Skoghall*

Forest and water-power constitute the natural wealth utilised by Uddeholm's factories at Skoghall. Concentrated here are a saw mill, sulphite and sulphate pulp factories, a paper mill and an all-round chemical industry, all working in close co-operation. The chemical industry is based on chlorine and sodium hydroxide from the big electrochemical plant as well as on cellulose and its by-products.

Thanks to the close co-operation between research workers and technologists, Skoghall's chemical industry has achieved a first rank position. Uddeholm is supplying the Swedish market with a large number of high class chemical products: bleaching compounds for cellulose, caustisoda for rayon, solvents for mechanical workshops and for dry-cleaners, plasticizers, insecticides, herbicides, carboxymethylcellulose, ethylalcohol, ether etc.



UDDEHOLMS AKTIEBOLAG
CHEMICAL DEPARTMENT
UDDEHOLM



Viskafors

SCANDINAVIA'S
OLDEST RUBBER FACTORY

LUND 1953
CARL BLOMS BOKTRYCKERI A.B.

25X1